

**Untersuchung der schnellen Diffusion von Cu^+ -Ionen
in KBr mittels $^{64}_{29}\text{Cu}$ als Indikator und
ergänzender Leitfähigkeitsmessungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

BERND WESS
aus Duisburg

Bochum 1987





**Untersuchung der schnellen Diffusion von Cu^+ -Ionen
in KBr mittels $^{64}_{29}\text{Cu}$ als Indikator und
ergänzender Leitfähigkeitsmessungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

BERND WESS

aus Duisburg

Bochum 1987

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 9. 1987

Vorsitzender : Prof. Dr. W. Kutzelnigg

1. Gutachter : Prof. Dr. H. Richterling

2. Gutachter : Prof. Dr. . Nölting

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum in der Zeit von Juni 1984 bis Mai 1987 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Richtering danke ich für die Stellung des Themas und für die Förderung dieser Arbeit durch seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Den Mitarbeitern des Isotopenlabors der Ruhr-Universität möchte ich für ihre Unterstützung ebenfalls danken.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Physikalische Chemie I danke ich herzlich für die vielen Hilfen und Ratschläge bei der Bewältigung technischer Probleme.

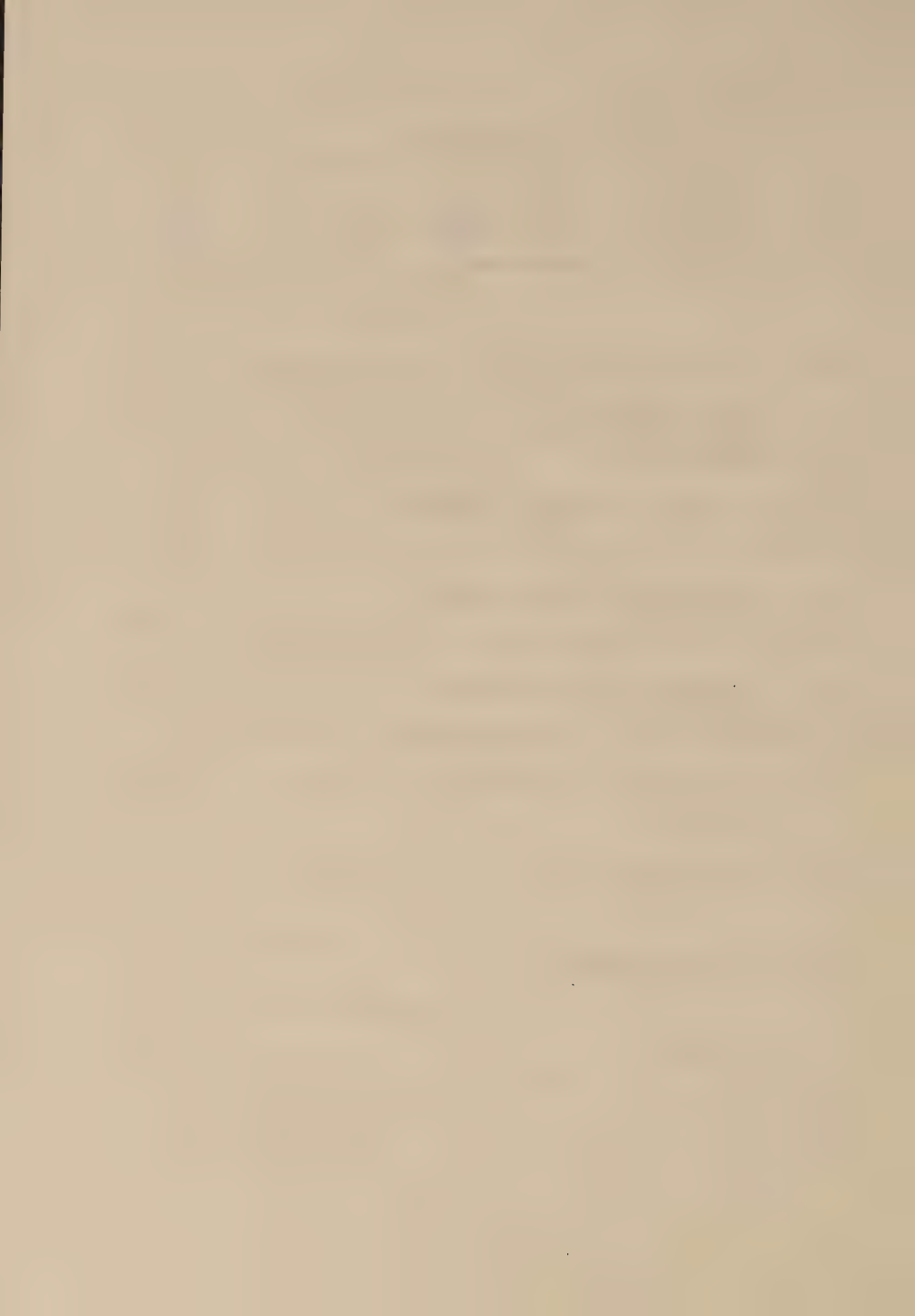
Für die gute Zusammenarbeit bei der Bereitstellung des radioaktiven Materials möchte ich Herrn J. Loevenich von der Kernforschungsanlage Jülich danken.

Inhaltsverzeichnis

1.0.0. Einleitung	1
2.0.0. Substanzen	4
2.1.0. Die Matrixsubstanz KBr	4
2.1.1. Allgemeine Eigenschaften	4
2.1.2. Fehlordnung	6
2.1.3. Platzwechsel	11
2.2.0. Dotierungssubstanzen	13
2.2.1. Lithiumbromid	13
2.2.2. Kupferbromid	14
2.2.3. Strontiumbromid	15
2.2.4. Silberbromid	16
3.0.0. Kristallzucht	18
3.1.0. Grundlagen	18
3.1.1. Reine Kristalle	18
3.1.2. Dotierte Kristalle	20
3.2.0. Apparaturbeschreibung	21
3.2.1. Der Ofen	22
3.2.2. Die Vorschubeinheit	24
3.2.3. Der Impfkristallhalter	27
3.2.4. Gesamtaufbau	29
3.3.0. Praxis	29
3.3.1. Reine Kristalle	29
3.3.2. Dotierte Kristalle	30

4.0.0. Tracerdiffusion	33
4.1.0. Grundlagen	33
4.2.0. Das Tracermaterial	33
4.2.1. Grundlagen	33
4.2.2. Strahlenbelastung	36
4.2.3. Herstellung des Tracers	37
4.3.0. Experimentelle Durchführung	39
4.3.1. Vorbereitung der Kristallproben	39
4.3.2. Herstellung des Kupferbromid-Tracers	40
4.3.3. Die Aufdampfapparatur	41
4.3.4. Aufdampfen des Kupferbromids	43
4.3.5. Temperung der Kristallprobe	45
4.3.6. Messung der Tracerkonzentration	46
4.3.7. Abfallbeseitigung	47
4.4.0. Auswertung von Tracermessungen	48
4.4.1. Grundlagen	48
4.4.2. Auswertung	51
4.4.3. Prüfung der Auswertemethode	54
4.5.0. Versuchsergebnisse	59
5.0.0. Leitfähigkeit	66
5.1.0. Grundlagen	66
5.2.0. Der Versuchsaufbau	68
5.3.0. Experimentelle Durchführung	71
5.3.1. Probenpräparation	71
5.3.2. Probeneinbau	72
5.3.3. Meßablauf	72

5.4.0. Meßergebnisse	73
5.4.1. Reine Proben	73
5.4.2. Dotierung mit Strontiumbromid	77
5.4.3. Dotierung mit Kupferbromid	79
5.4.4. Dotierung mit Lithiumbromid	84
5.4.5. Dotierung mit Silberbromid	86
5.4.6. Abschließende Bemerkungen	88
6.0.0. Vergleich und Diskussion	89
6.1.0. Reine Proben	90
6.1.1. Diskussion	93
6.2.0. Dotierung mit Strontiumbromid	93
6.2.1. Diskussion	96
6.3.0. Dotierung mit Kupferbromid	96
6.3.1. Diskussion	99
6.4.0. Dotierung mit Lithiumbromid	104
6.4.1. Diskussion	104
6.5.0. Dotierung mit Silberbromid	106
6.5.1. Diskussion	108
6.6.0. Zusammenfassung	108
7.0.0. Zusammenfassung	112
8.0.0. Literatur	114



1.0.0. Einleitung

Untersucht man Diffusion in Festkörpern, erhält man je nach Meßmethode Informationen über Fehlordnung und Platzwechsel von Gitterbausteinen oder Gitterfehlern. Um möglichst eindeutige Informationen zu erhalten, werden vor allem einfache Strukturen untersucht. Diese liegen zum Beispiel in den Ionenkristallen der Alkalihalogenide vor. In ihnen kommt lediglich thermische Fehlordnung des Schottky-Types vor. Es wird angenommen, daß Diffusion sowohl der Wirtsionen als auch von Fremdionen hauptsächlich über Gitterfehlstellen stattfindet.

Es gibt jedoch Ausnahmen von diesem Verhalten. Erstmals wurde eine solche in der Diffusion von Cu^+ -Ionen in AgBr und AgCl entdeckt (Süptitz, 1964), (Teltow, 1950). Der Nachweis erfolgte mittels Tracerdiffusions- und Leitfähigkeitsmessungen. Es wurden Diffusionskoeffizienten des Cu^+ -Ions gefunden, die je nach Temperatur 4.5 bis 2000 mal größer sind als die der Matrixionen. In der Folgezeit wurde auch für die Diffusion des Kupfers im LiBr ein solches Verhalten festgestellt (Schäffgen, 1982). In diesen Messungen war der Diffusionskoeffizient des Kupfers zwischen 2.5 und 4 mal größer als der der Matrixsubstanz. Zur Erklärung wurde angenommen, daß ein geringer Teil der Cu^+ -Ionen ins Zwischengitterspringt und sich dort schneller bewegt als im Gitter. Aufgrund eines schnellen Austausches zwischen beiden Teilchengruppen wird die Summe beider Bewegungen erfaßt. Ein ähnliches Verhalten findet sich ebenfalls für die Diffusion des Cu^+ in NaJ (Chan, 1968). Auch hier wurde ein Zwischengittermechanismus angenommen.

Aus Kernresonanzmessungen ist bekannt, daß das Cu^+ -Ion sich in KBr etwa 10000 mal schneller bewegt, als die Kationen der Matrix (Henke, 1985). Dieser extreme Unterschied wurde durch einen Mechanismus erklärt, in dem das Cu^+ -Ion ins Zwischengitter springt und die entstandene Fehlstelle assoziativ an sich bindet. Diese Fehlstelle springt nun um den Komplex. Nach kurzer Zeit jedoch springt das Kupferion wieder in



das Gitter zurück. Dabei nimmt es den Platz der assoziierten Fehlstelle ein. Ob dieser Mechanismus tatsächlich vorliegt oder ob es ein reiner Zwischengittermechanismus ist, konnte nicht eindeutig festgelegt werden. In Kernresonanzmessungen konnten allerdings keine Fehlstellen gefunden werden. Zur genaueren Untersuchung des Mechanismus wurden Tracerdiffusionsmessungen durchgeführt (Weß, 1983), die jedoch aufgrund des schlechten Kristallmaterials keine interpretierbaren Ergebnisse erbrachten. Eine Teilaufgabe dieser Arbeit sollte es sein, eine Apparatur zu entwickeln, mit der sich einwandfreie Kristalle ziehen lassen. Hierzu wurde die Zucht nach einem abgewandelten Kyropoulos-Verfahren gewählt. Außerdem sollten mit diesen Kristallen nochmals Tracerdiffusionsmessungen von Cu^+ in KBr durchgeführt werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit soll darin bestehen, anhand von Leitfähigkeitsmessungen festzustellen, ob durch die Dotierung von KBr-Einkristallen mit einwertigen Kationen Fehlstellen entstehen. Es sollten Dotierungen mit Lithiumbromid, Silberbromid und Kupferbromid vorgenommen werden, da sich in der Kernresonanz bei allen dreien erhöhte Diffusionskoeffizienten gegenüber dem der Matrixsubstanz gezeigt hatten.

Bei früheren Leitfähigkeitsmessungen an mit CuBr dotiertem KBr hatte es sich gezeigt, daß innerhalb kurzer Zeit fast das gesamte Kupfer aus den verwendeten Preßkörpern hindurchdiffundiert (Dürkopf, 1985). Dieses Problem sollte durch den Entwurf einer neuen Meßzelle, der Suche nach anderen Kontaktierungsmethoden und der Verwendung von Einkristallen umgangen werden.

Die Zielsetzung dieser Arbeit lautet demnach:

1. Aufbau einer Apparatur zur Zucht von KBr-Einkristallen nach einem abgewandelten Kyropoulos-Verfahren.
2. Zucht hochreiner und dotierter Kristalle.

3. Entwicklung einer Leitfähigkeitsmeßzelle die dem Verlust von Dotierungsmaterial aus Meßproben entgegenwirken kann.
4. Tracerdiffusionsmessungen am KBr zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des Kupfers.
5. Leitfähigkeitsmessungen an KBr-Einkristallen zur Bestimmung der durch Dotierung mit LiBr, CuBr und AgBr verursachten Fehlstellenkonzentrationen.

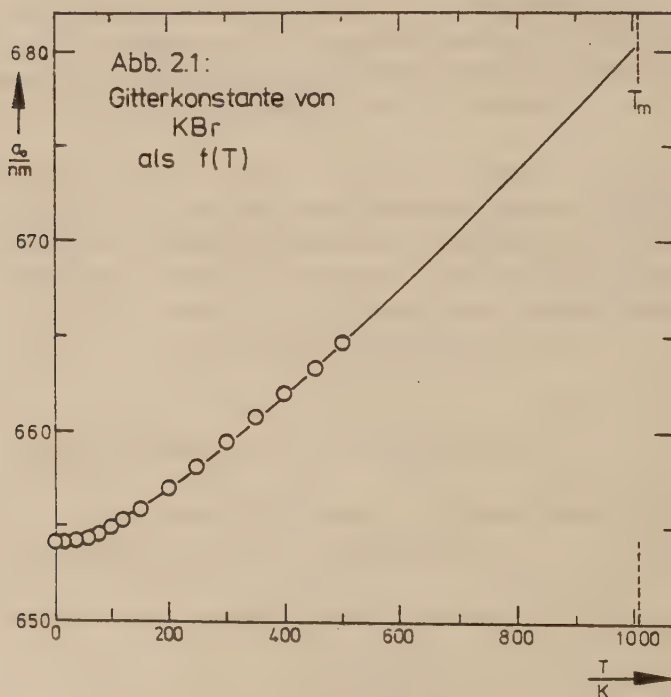
2.0.0. Substanzen

2.1.0. Die Matrixsubstanz KBr

2.1.1. Allgemeine Eigenschaften

Kaliumbromid bildet farblose Kristalle mit kubisch-flächenzentriertem Gitter. Der Schmelzpunkt liegt bei 734°C , der Siedepunkt bei 1435°C (Weast, 1979). Die Gitterkonstante beträgt bei Raumtemperatur 659.82 pm , die Dichte 2.750 g/cm^3 (Landolt-Börnstein, 1973.1).

Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten ist in Abbildung 2.1 dargestellt, wobei die Werte bis zum Schmelzpunkt extrapoliert wurden (Landolt-Börnstein, 1973.2).



Kalium kommt in drei natürlichen Isotopen vor:

Ordnungs- zahl	Element	Masse- zahl	Häufigkeit in %	Masse in g/mol
19	K	39	93.1	38.9637
		40	0.00118	39.9740
		41	6.88	40.9620

Die mittlere Atommasse beträgt 39.0983g/mol. Der Ionenradius des K^+ -Ions wird mit 138 pm angegeben (Shannon, 1976).

Das ^{40}K ist ein natürlich vorkommendes radioaktives Isotop. Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von $1.43 \cdot 10^9$ Jahren zu 89% zu ^{40}Ca und zu 11% zu ^{40}Ar wie in Abb. 2.2 gezeigt (Lederer, 1978).

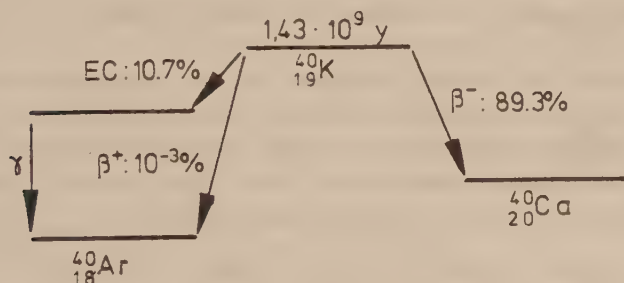


Abb. 2.2: Zerfallsschema des $^{40}_{19}K$

Brom kommt in der Natur in zwei Isotopen vor:

Ordnungs- zahl	Element	Masse- zahl	Häufigkeit in %	Masse in g/mol
35	Br	79	50.54	78.9183
		81	49.46	80.9163

Die mittlere Atommasse beträgt somit 79.909 g/mol (Lederer, 1978). Der Ionenradius des Br^- -Ions liegt bei 196 pm (Shannon, 1976).

Aus den Atommassen läßt sich für das KBr eine Molmasse von 119.0073 g/mol berechnen. Die Gitterkonstante, aus den Ionenradien bestimmt, beträgt 668 pm.

2.1.2. Fehlordnung

Bei der Beschreibung der Fehlordnungstypen richtet sich diese Arbeit nach der von Kröger und Vink erstellten Nomenklatur (Kröger, 1974). Es gibt in NaCl-Gitter zwei verschiedene grundlegende Fehlordnungstypen, Schottky- und Frenkel-Fehlordnung. Beide können gleichzeitig in einem Kristall vorkommen. Häufig jedoch überwiegt einer dieser Typen.

Die Schottky-Fehlordnung entsteht an der Oberfläche eines Kristalls, indem ein Ionenpaar seine Gitterpositionen verläßt und so zwei Fehlstellen jeweils entgegengesetzter Überschußladung entstehen. Diese bewegen sich dann schnell in den Kristall hinein. Das Bildungsgleichgewicht lautet:



Im Falle geringer Konzentration an Fehlstellen gilt dann:

$$2.02 \quad [\text{V}_\text{M}'] \cdot [\text{V}_\text{X}^\bullet] = K_\text{S} = \exp\left(-\frac{\Delta g_\text{S}^\circ}{k \cdot T}\right)$$

Hierbei ist Δg_S° die Gibbs-Energie für die Bildung eines Schottky-Fehlstellenpaares, wobei im Entropieanteil von Δg_S° der Konfigurationsbeitrag nicht enthalten ist. Aus der Elektroneutralitätsbedingung folgt nun:

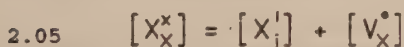
$$2.03 \quad [\text{V}_\text{M}'] = [\text{V}_\text{X}^\bullet] = \sqrt{K_\text{S}} = \exp\left(-\frac{\Delta g_\text{S}^\circ}{2k \cdot T}\right)$$

Es wird angenommen, daß die Konzentration der Anionenleerstelle gleich der der Kationenleerstelle ist.

Frenkel-Fehlordnung kommt vor, wenn ein Gitterteilchen seinen Platz im Gitter verläßt und einen Platz im Zwischengitter einnimmt. So entsteht im Gitter eine Fehlstelle. In diesem Falle lautet das Bildungsgleichgewicht:



und im Falle des Anions:



Im Falle geringer Fehlstellenkonzentrationen gelten folgende Massenwirkungsgesetze:

$$2.06 \quad [M_i^\bullet] \cdot [V_M'] = K_F = z \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_F^\circ}{k \cdot T}\right)$$

und

$$2.07 \quad [X_i'] \cdot [V_X^\bullet] = K_F = z \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_F^\circ}{k \cdot T}\right)$$

Hierbei ist Δg_F° die Gibbs-Energie für die Bildung eines Frenkel-Fehlerpaares ohne Konfigurationsanteil in der Entropie. Mit z ist das Verhältnis der Zahl der Zwischengitterplätze zu denen der Gitterplätze in der Elementarzelle angegeben. Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung gilt:

$$2.08 \quad [M_i^\bullet] = [V_M'] = \sqrt{K_F} = z \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_F^\circ}{2k \cdot T}\right)$$

und

$$2.09 \quad [X_i'] = [V_X^\bullet] = \sqrt{K_F} = z \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_F^\circ}{2k \cdot T}\right)$$

Sowohl die Schottky- als auch die Frenkel-Fehlordnung unterliegen einem thermischen Gleichgewicht. In einem realen Kristall gibt es zusätzlich eine Fremdfehlordnung, welche von

Fremdionen in der Matrixsubstanz verursacht wird. Von besonderem Interesse ist hier der Einbau zweifach positiv geladener Ionen in das positive Teilgitter eines Kristalls mit Schottky-Fehlordnung. Es gilt:



Hierbei bezeichnet Me das zweiwertige Ion. Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung gilt dabei:

$$2.11 \quad [V_M^{\text{I}}] = [V_X^\bullet] + c_0$$

Die Konstante c_0 gibt die Konzentration der zweiwertigen Fremdionen an. Die Fremdfehlordnung ist nicht temperaturabhängig, so daß sie in Bereichen niedriger Temperatur den größten Anteil an der Gesamtfehlordnung hat. Die Konzentration der Fehlstellen im positiven Teilgitter errechnet sich wie folgt:

$$2.12. \quad x_A \cdot x_C = x_0^2 = \exp\left(-\frac{\Delta g_S^0}{kT}\right)$$

x_A gibt die Konzentration an Anionenleerstellen und x_C die an Kationenleerstellen an. Für die Summe aus Eigen- und Fremdfehlstellen gilt dann:

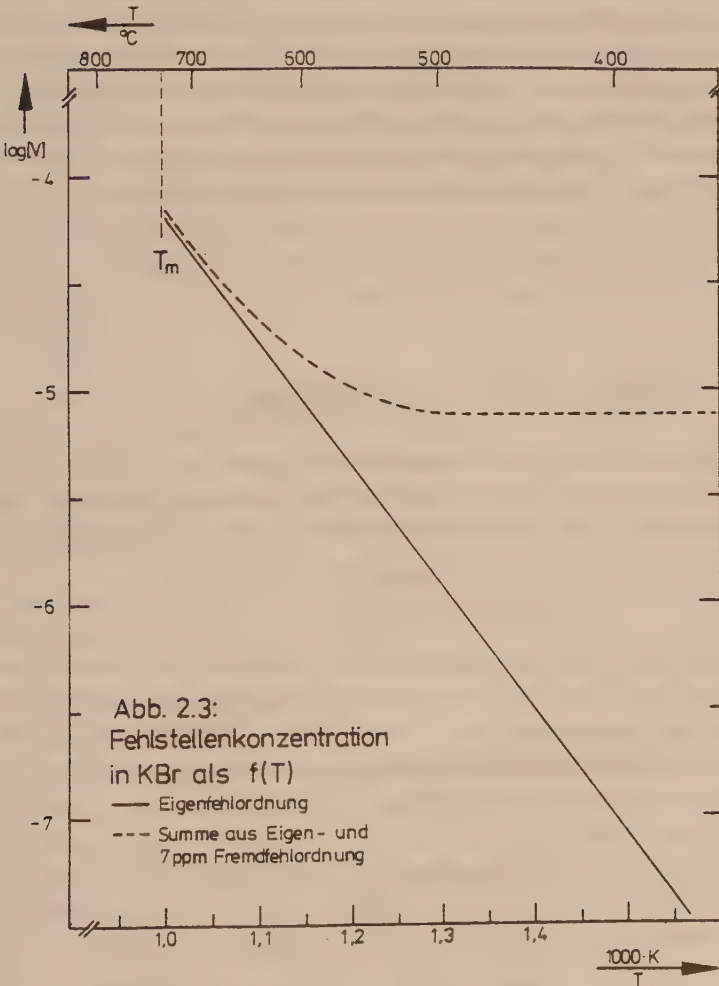
$$2.13 \quad x_C^{\text{I}} = \frac{c_0}{2} \cdot \left(1 + \sqrt{1 + 4x_0^2/c_0^2}\right)$$

Das verwendete Material hat eine garantierte Mindestreinheit von 99.5% . Es verfügt über eine maximal mögliche Verunreinigung durch Me^{2+} -Ionen von 7.6 ppm. Dieser Wert wurde aus den Analysenangaben der Herstellerfirma errechnet, die zu jeder suprapuren Substanz angefertigt wurde. Es handelt sich um einen Maximalwert, der wahrscheinlich unterschritten wird. Die Bildungsenergie von Fehlstellenpaaren der Eigenfehlordnung wurde bestimmt nach:

$$2.14 \quad \Delta g_S^0 = \Delta h_S^0 + T \cdot \Delta s_S^0$$

In Abb. 2.3. ist eine theoretische Berechnung der Fehlstellenkonzentrationen in KBr nach den Gleichungen 2.12 und 2.13 dargestellt. Verwendet wurden folgende Werte (Jost, 1967):

$$\begin{aligned} \Delta h_S^0 &= 2.30 \text{ eV} = 3.685 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\ \Delta s_S^0 &= 7.4 \cdot k = 1.022 \cdot 10^{-22} \text{ J/K} \\ c_0 &= 7.6 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$



Es erfolgte eine logarithmische Auftragung der Fehlstellenkonzentration gegen das Inverse der absoluten Temperatur. Hiernach liegt der Beginn des Eigenfehlordnungsbereiches zwischen 450°C und 500°C.

Alle bisherigen Überlegungen gelten für den Fall hoher Verdünnung der Fehlstellen. Wenn die Konzentration jedoch steigt, kommt es zu weitreichenden Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Punktfehlern. Der Einfluß dieser Wechselwirkung kann in den Gleichungen für die Fehlstellenkonzentrationen berücksichtigt werden. Man muß lediglich anstelle der Fehlstellenkonzentrationen deren Aktivitäten setzen. Die Aktivitätskoeffizienten lassen sich mittels eines Fehlermodells berechnen (Lidiard, 1967). Im Falle der Schottky-Fehlordnung gilt:

$$2.15 \quad K_S = [V_M'] \cdot f' \cdot [V_X^\bullet] \cdot f^\bullet$$

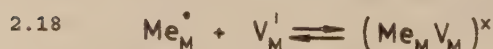
wobei

$$2.16 \quad \ln(f') = \ln(f^\bullet) = -\frac{q^2 \cdot n}{2 \cdot e \cdot k \cdot T \cdot (1+n \cdot R)}$$

Hier ist q die Überschußladung der Fehlstelle, e die Dielektrizitätskonstante und R der kleinste Abstand zwischen zwei Gitterplätzen. $1/n$ ist die Debye-Hückel-Länge, für die gilt:

$$2.17 \quad n^2 = \frac{4 \cdot \pi}{e \cdot \frac{N \cdot q^2}{k \cdot T} \cdot ([V_M^\bullet] + [V_X'])}$$

Mit N ist die Zahl der Anionen oder Kationen im Volumen angegeben (Friauf, 1977). Bei tiefen Temperaturen können die Fehlstellen Assoziate mit Ionen des gleichen Teilgitters eingehen. Häufig geschieht dies mit zweiwertigen Ionen, die in das Gitter eingebaut werden:



Diese Komplexe sind gitterneutral. Es gilt:

$$2.19 \quad K_A = \frac{[(Me_M V_M)^x]}{[Me_M^\bullet] \cdot [V_M']} = z_K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_K^\circ}{k \cdot T}\right)$$

Hier ist z_k die Zahl der Orientierungsmöglichkeiten des Komplexes im Teilgitter. Δg_K^0 gibt die Gibbs'sche Bildungsenergie des Komplexes an.

2.1.3. Platzwechsel

Die Bewegung der Leerstellen von einer Position im Gitter oder Zwischengitter zu einer anderen ist Grundlage aller Transportprozesse. Es gibt hier zwei grundlegende Mechanismen, einerseits den Leerstellenmechanismus und andererseits den Zwischengittermechanismus. Der Leerstellenmechanismus beruht auf dem Wechsel zwischen Leerstelle und Gitterbaustein. In die Leerstelle springt ein Ion desselben Teilgitters. Der ehemalige Platz des Ions ist dann die neue Position der Fehlstelle. Die Platzwechselfrequenz der Gitterteilchen ist abhängig von der Konzentration an Leerstellen und somit von der Temperatur und gegebenenfalls der Konzentration an zweiwertigen Ionen.

Aufeinanderfolgende Teilchensprünge können miteinander korreliert sein. Das heißt, diese Sprünge finden nicht unbedingt zufällig und unabhängig voneinander statt. Solch ein Verhalten kann bei Messungen berücksichtigt werden, indem man einen Korrelationsfaktor (f_T) einrechnet. Dieser ist abhängig von der Struktur des betrachteten Gitters und dem jeweils betrachteten Sprungprozeß. Im Falle der Selbstdiffusion des Kations im KBr ist $f_T=0.78$ (Dawson, 1968). Es gilt:

$$2.20 \quad D_T = \frac{1}{6} \cdot v \cdot r^2 \cdot f_T$$

Hierbei ist n die Sprungfrequenz und r die Sprungweite der Teilchen. Bewegt sich ein eingebautes Fremdion über den Leerstellenmechanismus, so ist f_T abhängig von dem Verhältnis der Sprungfrequenzen des Fremdteilchens $V_V(F)$ und Gitterteilchens $V_V(G)$ jeweils mit der Fehlstelle. Ist $V_V(G)$ groß gegen $V_V(F)$, dann ist $f_T=1$.

Andernfalls ist dieser Wert kleiner als 1 (Le Claire, 1970), (Compaan, 1956), (Mullen, 1961.1), (Mullen, 1961.2), (Howard, 1966).

Beim Zwischengitterplatzwechsel gibt es zwei mögliche Mechanismen. Der einfachste ist der direkte Sprung von einer Zwischengitter-Position zu einer benachbarten. Bezüglich des Korrelationskoeffizienten gilt dasselbe wie beim Leerstellenmechanismus. Die aufeinanderfolgenden Sprünge sind zufällig und richtungsunabhängig, $f_T=1$.

Der zweite ist ein Verdrängungsmechanismus. Ein Teilchen springt von seiner Zwischengitterposition wieder in eine Gitterposition. Das dort befindliche Teilchen wird verdrängt. Dies kann ein kollearer Prozeß sein, in dem sich das verdrängte Teilchen in dieselbe Richtung bewegt wie das verdrängende Teilchen. Oder es kann ein nicht-kollearer Mechanismus sein, in dem das verdrängte Teilchen sich in eine beliebige Richtung bewegen kann. Für die Korrelation von aufeinanderfolgenden Verdrängungsprozessen dieses Mechanismus ist f_T kleiner als 1. Zur Berechnung von Korrelationsfaktoren siehe (Le Claire, 1970).

Nicht jeder stattfindende Platzwechsel trägt zu einem Stofftransport im Sinne einer Diffusion bei. Die Platzwechsel heben sich, statistisch gesehen, in ihren Richtungen auf. Um solchen Transportvorgängen eine Richtung im größeren Maßstab zu geben, bedarf es eines zusätzlichen Gradienten. Dieser legt die Richtung des Transportes fest. Es kann sich hierbei zum Beispiel um einen Konzentrations- oder Temperaturgradienten handeln (Jost, 1960).

2.2.0. Dotierungssubstanzen

2.2.1. Lithiumbromid

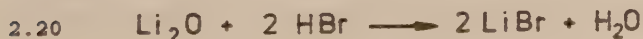
Lithiumbromid kristallisiert im kubisch-flächenzentrierten Gitter. Es bildet stark hygroskopische, weiße Kristalle. Der Schmelzpunkt wurde an zonengereinigtem LiBr mit 551.3°C bestimmt (Reininghaus, 1980). Der Siedepunkt liegt bei 1265°C (Weast, 1979). Die Dichte ist 3.464g/cm³, die Gitterkonstante bei Raumtemperatur 550.1 pm (Wyckhoff, 1965).

Lithium kommt in der Natur in zwei Isotopen vor:

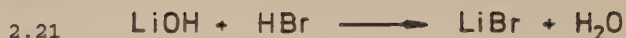
Ordnungs- zahl	Element	Masse- zahl	Häufigkeit in %	Masse in g/mol
3	Li	6	7.42	6.01512
		7	92.58	7.01600

Somit beträgt die Atommasse des Lithium 6.941 g/mol (Lederer, 1976) und die Molmasse des Bromids 86.850 g/mol. Der Ionenradius des Li⁺-Ions beträgt 76 pm (Shannon, 1976).

Zur Dotierung von KBr-Einkristallen wurde nur etwa 1 g LiBr benötigt. Aus diesem Grunde wurde auf früher behandeltes LiBr zurückgegriffen. Die Ausgangssubstanz war LiBr * x H₂O (suprapur, Merck). Dieses wurde in einer Quarzampulle im Vakuum bei etwa 350°C getrocknet und anschließend einer HBr-Behandlung unterzogen. Dabei wird die Ampulle mit 250 torr Brom-Gas gefüllt und anschließend bis auf 1 bar mit Wasserstoffgas aufgefüllt. Die Temperatur beträgt weiterhin 350°C. Nach einigen Stunden wird das Gasgemisch abgepumpt und erneuert. Durch diese Behandlung sollen vorhandene Oxide und Hydroxide nach folgenden Gleichungen zu LiBr umgesetzt werden:



und



Eine genauere Beschreibung der Wasserstoffbromid-Behandlung findet sich in den Arbeiten von (Schäffgen, 1982) und (Weß, 1983).

2.2.2. Kupferbromid

Kupferbromid ist in getrocknetem Zustand bei Raumtemperatur ein weißes Pulver, das an der Luft leicht oxidiert, wobei Kupfer-(II)-Verbindungen entstehen. Vorkommende Kupfer-(II)-Verbindungen rufen eine grünliche Färbung der Substanz hervor (Neuhaus, 1972). Der Schmelzpunkt liegt bei 487°C , der Siedepunkt bei 1345°C (Holleman-Wiberg, 1976). Die Dichte bei 25°C beläuft sich auf 5.147 g/cm^3 . Kupferbromid ist eine polymorphe Substanz, die, abhängig von der Temperatur, in drei verschiedenen Strukturen kristallisiert. Bis 348°C ist die γ -Modifikation stabil. Sie bildet eine kubische Zinkblende-Struktur mit einer Gitterkonstante von 569.05 pm bei 26°C (Wyckoff, 1965). Bis 468°C existiert die β -Modifikation, welche eine hexagonale Wurtzitstruktur einnimmt. Die Gitterkonstanten lauten $c_0=666 \text{ pm}$ und $a_0=406 \text{ pm}$ (Krug, 1952). Oberhalb 468°C bildet CuBr die α -Modifikation, die eine kubische Struktur mit starker Fehlordnung der Kationen einnimmt. Bei etwa 400°C nimmt die Gitterkonstante einen Wert von 456 pm an.

Im natürlichen Kupfer liegen zwei stabile Isotope vor:

Ordnungszahl	Element	Massezahl	Häufigkeit in %	Masse in g/mol
29	Cu	63	69.09	62.930
		65	30.91	64.928

Die mittlere Atommasse des Kupfers beträgt 63.549 g/mol (Weast, 1979), die Molmasse des Kupferbromids 143.449 g/mol. Der Ionenradius des Cu^+ -Ions liegt bei 77 pm (Shannon, 1976).

Aufgrund der geringen benötigten Mengen an CuBr wurde ebenfalls auf bereits vorhandenes Material zurückgegriffen. Dieses wurde aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Merck) und HBr (suprapur, Merck) unter reduzierender Atmosphäre ausgefällt:



Der Niederschlag wurde dann mehrmals mit durch SO_2 versetztes Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Danach wurde das Pulver mit Cu-Spänen versetzt und sublimiert. Da es lichtempfindlich ist, wurde es gut abgedeckt aufbewahrt. Die Herstellung des CuBr ist in allen Einzelheiten bei (Hoeppener 1980) und (Schäffgen, 1982) beschrieben.

2.2.3. Strontiumbromid

Strontiumbromid (SrBr_2) kristallisiert in weißen, hexagonalen Nadeln. Es reagiert hygroskopisch. Die Dichte beträgt bei Raumtemperatur 4.216 g/cm^3 , der Schmelzpunkt liegt bei 643°C (Weast, 1979). Strontium kommt in der Natur in vier Isotopen vor:

Ordnungszahl	Element	Massezahl	Häufigkeit in %	Masse in g/mol
38	Sr	84	0.56	83.9134
		86	9.86	85.9094
		87	7.02	86.9089
		88	82.56	87.9056

Die mittlere Atommasse des Strontium beträgt 87.62 g/mol (Weast, 1979), die Molmasse des SrBr_2 beläuft sich auf 247.438 g/mol. Der Ionenradius ist 118 pm (Shannon, 1976).

Die Herstellung des SrBr_2 ist ausführlich in der Arbeit von Herrn Henke (Henke, 1985) beschrieben. Ausgangsmaterial ist das Hexahydrat $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (reinst, Merck). Dieses wird in einer Quarzampulle unter Vakuum bei langsamer Temperatursteigerung entwässert. Ab 88°C geht das Hexahydrat in das Monohydrat über. Dieses verliert ab 345°C dann das letzte Kristallwassermolekül. Aufbewahrt wird das SrBr_2 in einer abgeschmolzenen Quarzampulle.

2.2.4. Silberbromid

Silberbromid liegt als blaßgelbes Pulver vor. Es kristallisiert im kubisch-flächenzentrierten Gitter mit einer Gitterkonstanten von 577.45 pm (Wyckoff, 1967). Die Dichte bei 25°C beträgt 6.476 g/cm^3 (Weast, 1979). Der Schmelzpunkt wird mit recht unterschiedlichen Werten genannt, von (Bibas, 1969) mit 420°C , von (Deaton, 1965) mit 434°C und von (Jost, 1968) mit 422°C . Der Siedepunkt wird mit 1533°C angegeben (Holleman, 1976).

Silber kommt in der Natur in zwei Isotopen vor:

Ordnungszahl	Element	Massezahl	Häufigkeit in %	Masse in g/mol
47	Ag	107	51.82	106.90509
		109	48.18	108.9047

Die mittlere Atommasse des Silbers liegt bei 107.870 g/mol , die Molmasse des AgBr somit 187.779 g/mol (Weast, 1979). Der Ionenradius des Ag^+ -Ions beträgt 115 pm (Shannon, 1976).

Zur Dotierung wurde auf bereits vorhandenes Material zurückgegriffen. Dieses wurde durch Fällung aus AgNO_3 (Degussa, chem. rein) und HBr (suprapur, Merck) gewonnen:



Die Fällung geschieht unter langsamem Zutropfen der HBr in die 80°C heiße AgNO₃-Lösung. Wegen der starken Lichtempfindlichkeit muß unter Gelblicht gearbeitet werden. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Das gewonnene Pulver muß unter Lichtausschluß verwahrt werden. Die genaue Beschreibung der Herstellung findet sich bei (Schäffgen, 1982).

3.0.0. Kristallzucht

Bisher wurden an diesem Lehrstuhl Einkristalle nach Bridgeman-Stockbarger gezogen. Diese besteht darin, daß man eine Schmelze in einer Quarzampulle kontrolliert erstarren läßt. In einer kapillar zulaufenden Spitze kann sich ein Einkristallimpfling bilden, an dem dann die Schmelze zu einem Einkristall erstarrt. Das Kaliumbromid reagiert jedoch trotz sorgfältiger Trocknung und HBr-Behandlung mit den Quarzwänden. Dadurch kam es häufig zur Bildung mehrerer Kristallite, so daß nur in wenigen Fällen ein brauchbarer Kristall gebildet wurde. In früheren Fällen wurde schon mit gekauften Kristallen, die nach dem Kyropoulos- bzw. Czochralski-Verfahren an (Kyropoulos, 1927) der Luft gezogen wurden, gemessen. Es traten dabei jedoch Bedenken bezüglich der Qualität der Kristalle auf. So wurde in dieser Arbeit eine Apparatur zur Zucht von Einkristallen aus der Schmelze aufgebaut. Dies sollte eine kontrollierte Herstellung von Einkristallen ermöglichen.

3.1.0. Grundlagen

3.1.1. Reine Kristalle

Es wurde ein verbessertes (Hilsch, 1962), (Korth, 1933) Kyropoulos-Verfahren verwendet. Dieses besteht darin, in eine Schmelze eines Salzes einen Impfkristall zu hängen, der an einem Kühlkörper befestigt ist. Dieser Impfkristall ist seinerseits ein vorgefertigter Einkristall, dessen Orientierungen bekannt sind. Dieser wächst dann nach teilweisem Abschmelzen als Einkristall weiter und kann mittels einer Mikrometerschraube und/oder eines Motors vorsichtig aus der Schmelze gezogen werden, wobei der Kristall entsprechend weiterwächst.

Das Wachstum beginnt nach dem Eintauchen des Impfkristalls und Anwachsen einer Kristallscheibe. Es bildet sich eine Phasengrenzfläche aus, die in Richtung der Schmelze vorrückt. Durch den Temperaturgradienten zwischen Schmelze und Kristall wird die Erstarrungswärme abgeleitet und so der Kristallisationsvorgang begünstigt. In Abb. 3.1 ist ein Schema des Wärmeflusses in der Apparatur dargestellt. Um kontrolliertes Wachstum zu erhalten, ist es notwendig, die Temperatur im Bereich der Wachstumsfront sowohl in der Schmelze, als auch im Kristall möglichst konstant zu halten. Der Kristall wird so schnell aus der Schmelze herausgezogen, daß die Phasengrenze immer in der gleichen Position verbleibt. Dabei ist es notwendig, den Kristall ohne zu große Erschütterungen zu bewegen, um Störungen der Wachstumsfront zu vermeiden.

- 1 Wärmezufuhr vom Ofen
- 2 Wärmeverlust der Schmelze
- 3 Wärmeverlust über den Kristall
- 4 Wärmeverlust über die Kühlung
- 5 Entstehung von Kristallisationswärme

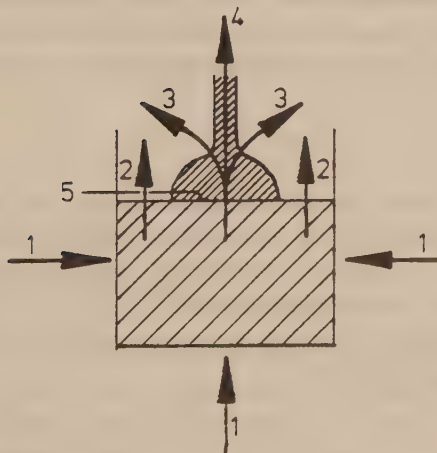


Abb. 3.1: Wärmefluss bei der Kristallzucht

3.1.2. Dotierte Kristalle

Die Dotierung der Kristalle erfolgt während der Kristallzucht durch Zugabe einer Dotierungssubstanz zur Schmelze. Diese Fremdschmelze wird bei der Kristallzucht nicht im gleichen Maße in den Kristall eingebaut wie die Matrixionen. Aussagen über dieses Verhalten macht der Verteilungskoeffizient. Er folgt aus dem Phasenverhalten der Matrix- und der Dotierungssubstanz zueinander. Der Verteilungskoeffizient bei einer gegebenen Temperatur wird wie folgt bestimmt:

$$3.01 \quad k_0 = \frac{C_s}{C_l}$$

Hierbei gibt C_s die Konzentration in der festen und C_l die in der flüssigen Phase an. Bei geringen Konzentrationen an Fremdschmelze ($C_l < 5 \cdot 10^{-3}$) kann der Verteilungskoeffizient k_0 aufgrund des Raoult'schen Gesetzes als konstant angenommen werden. Er ist dann lediglich abhängig von der Art der Matrix- und Dotierungssubstanzen. Da sich im Verlauf der Kristallzucht bei $k_0 < 1$ die Dotierungssubstanz in der Schmelze anreichert, ist die Konzentration über die Länge des Kristalls nicht konstant. Nimmt man vollständige Durchmischung der Schmelze, vernachlässigbare Diffusion der Fremdteilchen und eine Wachstumsfront, die parallel zur Oberfläche der Schmelze ist, an, so ergibt sich für die Verteilung der Dotierungssubstanz im Kristall:

$$3.02 \quad C_s = C_0 k (1 - g)^{k-1}$$

Hierbei ist C_0 die Anfangskonzentration in der Schmelze und g der kristallisierte Bruchteil (McFee, 1947), (Pfann, 1952). In Abb. 3.2 ist das Verhältnis der Konzentration im Kristall zu der Ausgangskonzentration in der Schmelze als Funktion des kristallisierten Bruchteils der Gesamtschmelze aufgezeigt (Hornoff, 1982).

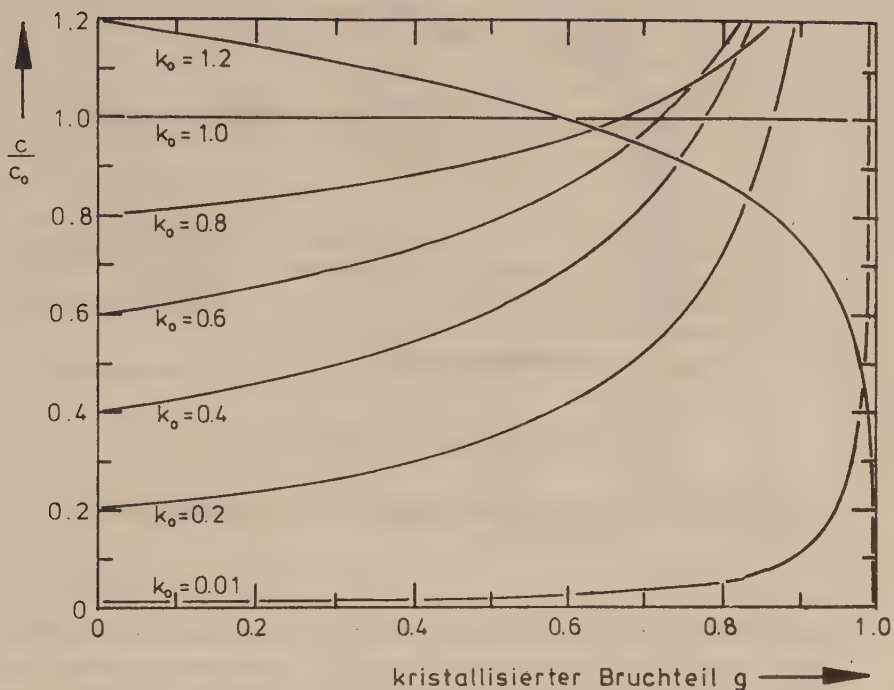


Abb. 3.2: Konzentrationsverteilung einer Dotierungssubstanz in einem Kristall für verschiedene Verteilungskoeffizienten

3.2.0. Apparaturbeschreibung

Zur Durchführung der Einkristallzucht nach dem oben beschriebenen Verfahren wurde eine entsprechende Apparatur aufgebaut, deren Vorschubeinheit durch einen computergesteuerten Schrittmotor bedient wird. In Abb. 3.3 ist ein Schema der gesamten Apparatur dargestellt.

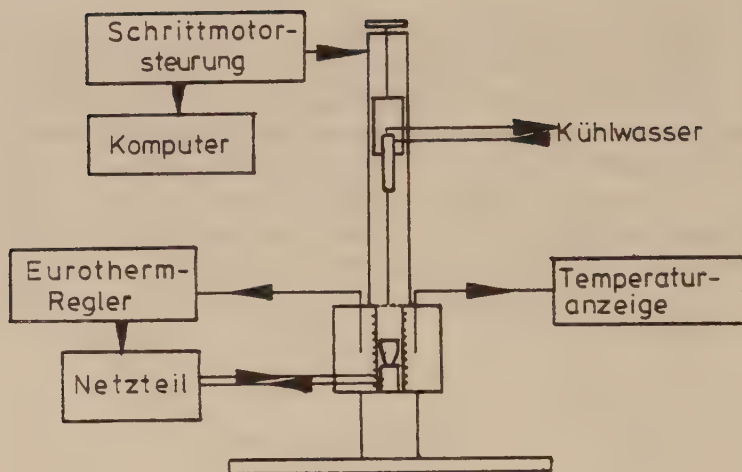


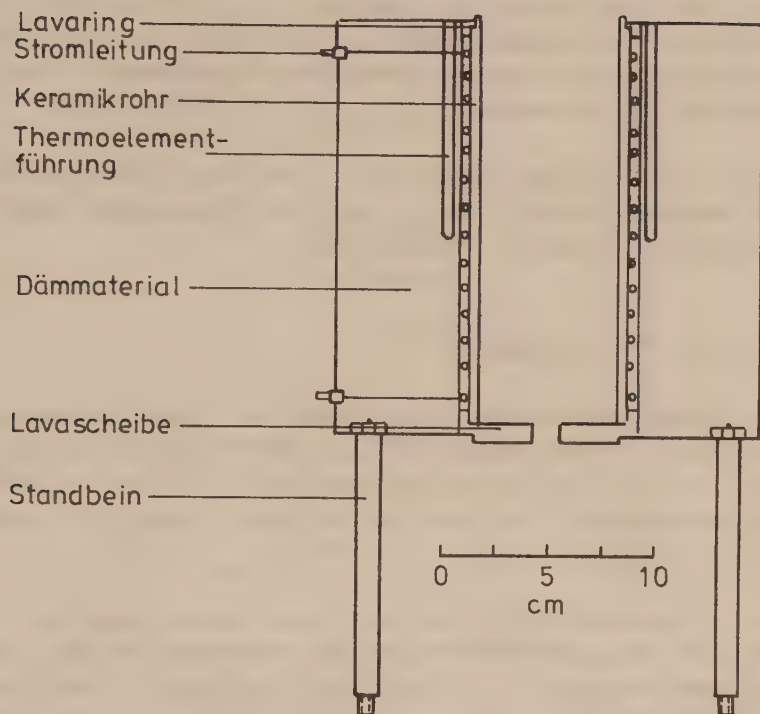
Abb. 3.3: Schema der Kristallzuchtapparatur

Die Vorschubeinheit mit Schrittmotor und Schrittmotorsteuerung wurde in einem Stück gekauft. Die Steuerung des Vorschubs wird mittels eines Computers (Commodore C64) und eines eigens entwickelten Programms vorgenommen. Der Ofen wird durch ein 12 Ampere-Netzteil versorgt, welches durch einen Eurotherm-Regler gesteuert wird. Die Temperaturanzeige erfolgt durch ein Newport-Millivoltmeter.

3.2.1. Der Ofen

Der Ofen wurde nach eigenem Entwurf gebaut. In Abb. 3.4 ist eine schematische Zeichnung des Aufbaus dargestellt. Wichtig ist, daß dieser Ofen die eingestellte Temperatur mit nur geringen Schwankungen halten kann. Des weiteren sollte der Temperaturgradient über die Breite des Ofens sein Minimum möglichst genau in der Mitte haben. Dies ermöglicht die Reproduzierbarkeit des Wachstumsvorganges, so daß bei Beibehaltung der Bedingungen die Ergebnisse ähnlich sind.

Abb. 3.4 : Ofen zur Kristallzucht



Kernstück ist das eigentliche Ofenrohr aus einem Pythagoras-Rohr (Al_2O_3) mit einem Innendurchmesser von 7 cm. Auf seiner Außenseite wurden Rillen für die Heizwicklung aus Chronix-Draht (NiCr 8020; $\varnothing=0.7\text{mm}$) eingefräst. Auf dieses Rohr wurden zwei Quarzröhrchen als Führung für die Thermoelemente an gegenüberliegenden Punkten bis zur halben Höhe angesetzt. Diese Konstruktion wurde mit einem durch Wasserglas gehärteten Mantel aus Asbest umgeben. Dieses Rohr wurde in ein Edelstahlgehäuse ($\varnothing=200\text{mm}$) eingesetzt und die Zuleitungen an der Seite dieses Gehäuses herausgeführt. Den Boden des Rohres bildete eine entsprechend gedrehte Scheibe

aus gebrannter Lava mit einem Loch in der Mitte. Zwischen oberem Gehäusedeckel und Ofenrohr wurde ein Ring aus Lava als Abstandhalter gelegt. In den Raum zwischen Gehäusewand und Ofenrohr wurde ein Füllmaterial gegeben, um die Wärmeisolation zu verbessern. Das Gehäuse steht auf drei Stahlbeinen. Die Thermoelemente wurden oben aus dem Deckel hinausgeführt und zu den Seiten hin weggebogen.

Um den Tiegel in geeigneter Höhe in den Ofen stellen zu können, wurden mehrere, etwa 10 mm dicke Lavascheiben gedreht, die übereinandergesetzt werden können.

3.2.2. Die Vorschubeinheit

Die Vorschubeinheit mit Schrittmotor und Schrittmotorsteuerung wurde komplett gekauft bei der ISERT-Elektronik in Eiterfeld. In Abb. 3.5 ist eine maßstabsgetreue Skizze der gesamten Zuchtapparatur ohne die elektronischen Bestandteile dargestellt.

Die Vorschubeinheit besteht aus einer Linear-Doppelspurführung mit Kugelgewindemutter in der Aufspannfläche und einer Kugelgewindespindel in einem Linear-Wellenprofil. Der Zweiphasen-Schrittmotor hat einen Schrittwinkel von 1.8° und kann maximal 12000 Schritte pro Sekunde, d.h. 60 Umdrehungen pro Sekunde ausführen. Die Schrittmotorsteuerung ist daran angepaßt und kann sowohl Halb- als auch Vollschritte steuern.

Der Schrittmotor wurde von der Kugelgewindespindel mechanisch entkoppelt und schwingungsarm aufgehängt. Die Kraftübertragung erfolgt nun durch einen Kautschukring, der über zwei runde Aluminiumscheiben geführt wird. So soll eine Übertragung der Ruckbewegungen des Schrittmotors auf den Zieharm vermindert werden.

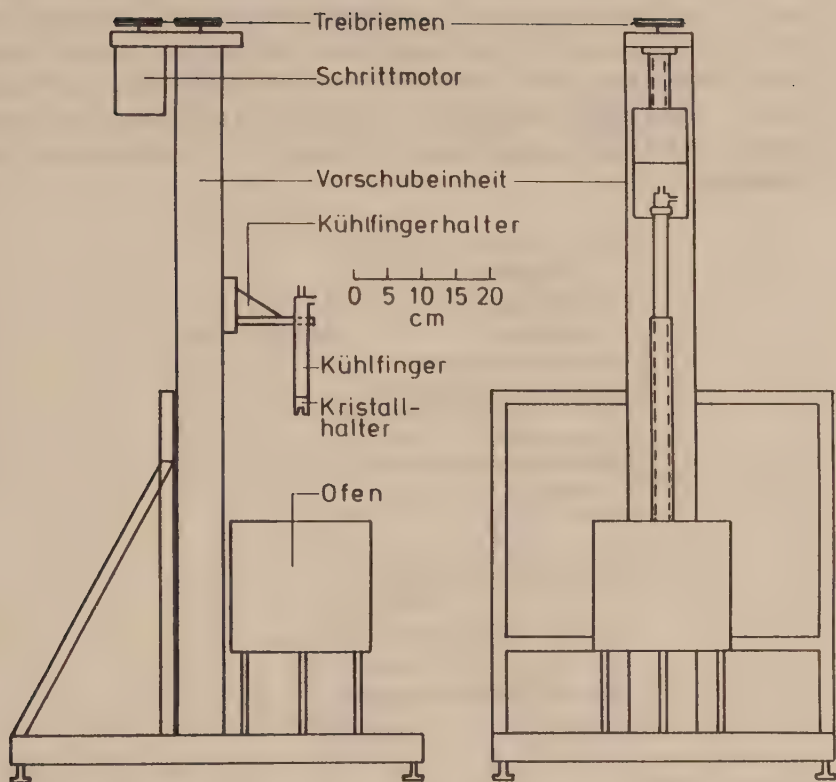


Abb. 3.5: Gesamtansicht der Zuchtapparat

Die Schrittmotorsteuerung selbst wird von einem Computer angesteuert. Es wurde hierzu ein Commodore C64, einerseits des geringen Preises und zum anderen seiner Eignung wegen, gewählt. Das Steuerprogramm wurde im Rahmen dieser Arbeit erstellt. Es dient zur Steuerung sämtlicher Bewegungen der Vorschubeinheit. Das Programm bietet die Möglichkeit, die Abnahme der Schmelze im Tiegel zu berücksichtigen. Zusätzlich können sämtliche Parameter auch während der Kristallzucht verändert werden. Geeignete Parameter für jede Substanz müssen im Experiment bestimmt werden. Abb. 3.6 zeigt ein Flußdiagramm des Programms.

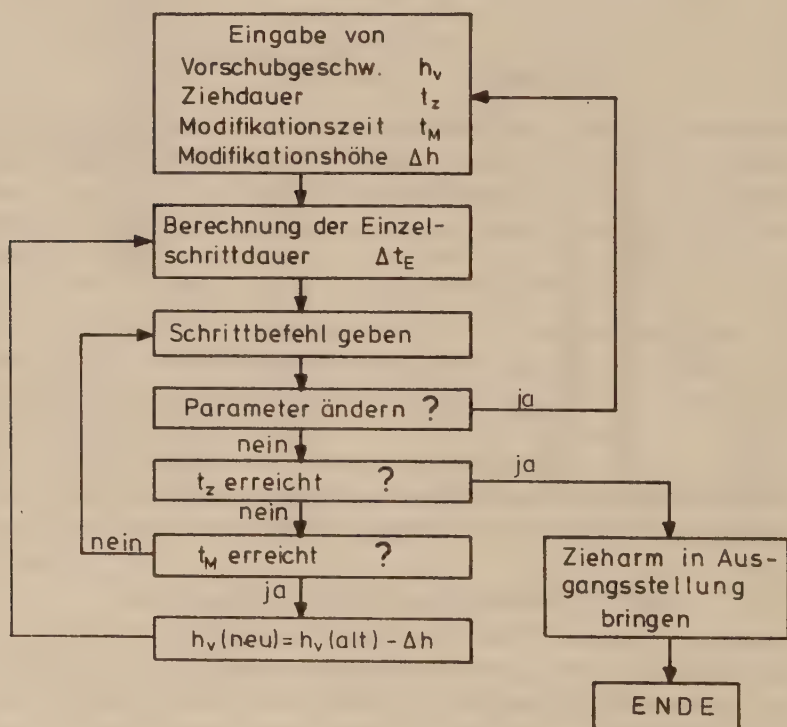


Abb. 3.6 : Schematischer Aufbau des Programmes zur Steuerung der Vorschubeinheit

3.2.3. Der Impfkristallhalter

Der Impfkristallhalter besteht aus dem eigentlichen Kühlfinger und dem Halter, der diesen mit der Vorschubeinheit verbindet. In Abb. 3.7 ist der Halter abgebildet.

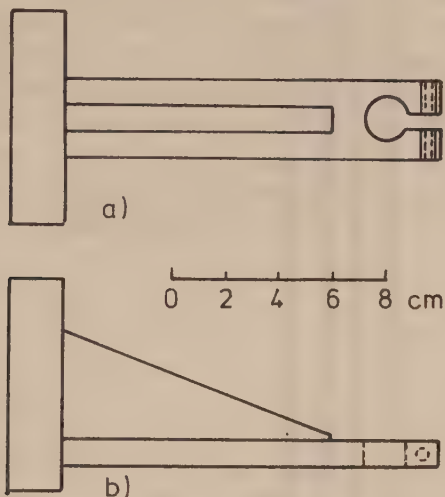


Abb. 3.7: Kühlfingerhalter
a) Aufsicht
b) Seitenansicht

Dieser Halter wird auf der Aufspannfläche der Vorschubeinheit befestigt. Er ist aus Aluminium hergestellt und erlaubt es, den Kühlfinger noch einmal extra in der Höhe zu justieren. Der Kühlfinger (Abb 3.8) selbst ist aus Messing gefertigt. Die Kühlung erfolgt mit normalem Leitungswasser.

An ihn wird der eigentliche Kristallhalter aus dem gleichen Material geschraubt. In diesen wird der Impfkristall mit UHU-plus geklebt. Versuche mit einer Schraubhalterung für den Impfkristall zeigten weniger gute Ergebnisse. Das Gewinde des Kristallhalters ist so geschnitten, daß zwischen Kühlfinger und Halter ein möglichst guter Kontakt vorhanden ist, um die Wärme gut ableiten zu können.

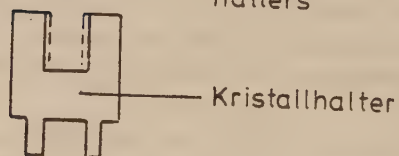
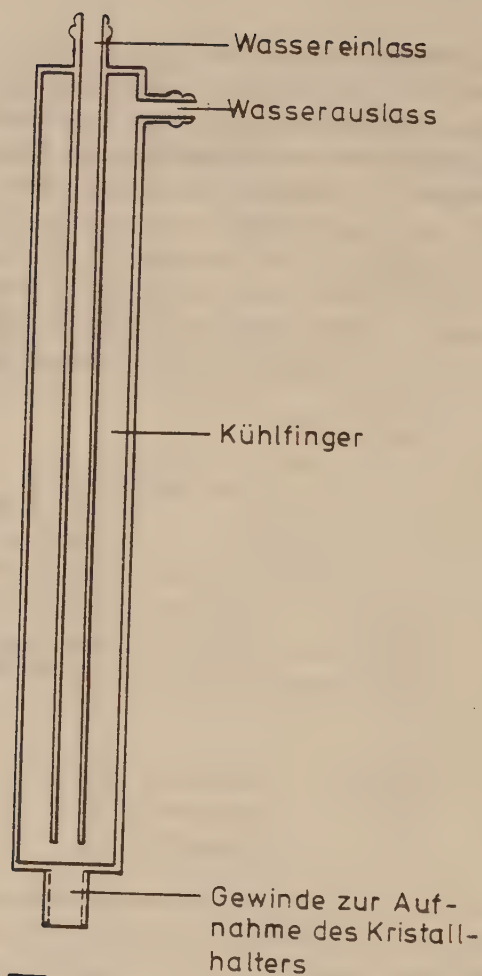


Abb. 3.8
Kühlfinger mit
Kristallhalter

0 1 2cm

3.2.4. Gesamtaufbau

Die Vorschubeinheit wurde auf einer Metallplatte mit zusätzlichem Haltegestell und höhenverstellbaren Füßen festgeschraubt. An dem Haltegestell befinden sich Halterungen für die Wasserschläuche. Der Ofen wurde in geeigneter Position ebenfalls auf der Platte festgeschraubt. Der stabile Stand der gesamten Apparatur, sowie die Aufstellung in einem erschütterungsarmen Raum ermöglichen so eine störungsarme Kristallzucht. Der Aufbau wurde so konzipiert, daß leicht beliebige Änderungen und Umbauten vorgenommen werden können.

3.3.0. Praxis

3.3.1. Reine Kristalle

Ein hoher, konischer Porzellantiegel wird mit Königswasser ausgekocht, danach mit destilliertem Wasser gut gespült und über Nacht in den Trockenschrank gestellt. In ihn wird nun die Ausgangssubstanz (KBr, suprapur von Merck) gegeben. Je Versuch wurden zwischen 160 und 190 g Material eingefüllt. Dann wird der Tiegel genau mittenzentriert in den Ofen gestellt. Der obere Rand des Tiegels sollte dabei etwa 50 mm unterhalb des Ofenrandes liegen, so daß hinterher der Pegel der Schmelze etwa 60 bis 70 mm unterhalb des Ofenrandes liegt. Der Ofen wird nun auf 900°C aufgeheizt, wobei das Kaliumbromid langsam aufschmilzt.

Währenddessen bereitet man den Impfkristall vor. Aus einem anderen KBr-Einkristall hat man zuvor einen Kristallstab gespalten, der etwa 30 bis 35 mm lang ist und Breite und Tiefe etwa bei 2 bis 4 mm liegen. Die ersten Impfkristalle wurden vom Kristalllabor in Göttingen durch Herrn Plischke zur Verfügung gestellt. Dieser Kristall wird nun mit UHU-plus in den Impfkristallhalter geklebt, so daß möglichst eine der beiden Kühlrippen berührt wird. Obwohl UHU-plus nur bis

maximal 200°C haltbar ist, hat die Erfahrung gezeigt, daß die Kühlung ausreicht, die Haltbarkeit des Klebstoffes zu erhalten. Nachdem der Klebstoff ausgehärtet ist, wird der Kristallhalter an den Kühlfinger geschraubt und das Kühlwasser angestellt.

Nachdem das KBr vollständig geschmolzen ist, wird die Temperatur langsam auf etwa 840°C herabgesetzt. Mit Hilfe des Steuerrechners fährt man nun den Kühlfinger in den Ofen hinein. Man setzt dies fort, bis der Impfkristall in die Schmelze taucht. Er sollte etwa 5 mm tief eindringen. Man wartet nun etwa 1 Minute, damit der Kristall etwas anschmilzt und hemmende Luftschichten beseitigt werden. Dann setzt man die Temperatur auf etwa 810°C herab. Der Zuchtvorgang kann nun gestartet werden.

Gute Ergebnisse wurden erzielt mit Ziehgeschwindigkeiten zwischen 23 und 25 mm/h. Um die Abnahme der Schmelze zu berücksichtigen, wurde diese Geschwindigkeit alle 20 Minuten um 0.7 mm verringert. Während des Zuchtvorganges wurde weiterhin etwa jede Stunde die Temperatur des Ofens um etwa 3°C verringert.

Die Versuchsdauer lag zwischen 4 und 7 Stunden, wobei zwischen 60 und 80% des eingewogenen KBr auskristallisierten. Die erstarrte Restschmelze im Tiegel zeigte manchmal eine Graufärbung, deren Intensität zunahm, je weniger Rest vorhanden war.

3.3.2. Dotierte Kristalle

Dotierte Kristalle wurden durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Fremdschmelze zur Schmelze gezogen. Dies war möglich bei Dotierungen mit LiBr, AgBr und SrBr_2 . Dotierungen mit CuBr ließen sich so nicht ausführen. Da alle dotierten Kristalle zur Messung der Leitfähigkeit benötigt wurden, kam es auf eine konstante Konzentration der Fremdschmelze über

die Länge des Kristalls nicht an. Dabei wird angenommen, daß die Konzentration über die Breite der Kristalle jedoch konstant ist. So kann man Kristallscheiben für Leitfähigkeitsmessungen senkrecht zur Längsachse des Kristalles entnehmen, ohne einen Konzentrationsgradienten in der Probe zu erhalten. Deshalb wurde auf mechanische Durchmischung der Schmelze keinen Wert gelegt. Dies ermöglichte, aus einem Kristall Meßproben unterschiedlicher Konzentration zu entnehmen. Folgende dotierte KBr-Kristalle wurden hergestellt:

Nr.	Dotierung
23	210 ppm SrBr_2
24	5500 ppm LiBr
25	900 ppm LiBr
26	870 ppm AgBr
27	2000 ppm AgBr

Die angegebenen Dotierungskonzentrationen beziehen sich auf die in die Schmelze eingewogene Menge an Fremdschmelze.

Die Dotierung mit SrBr_2 erwies sich als problemlos. Die Kristalle lassen sich ausgezeichnet spalten und weisen keine optisch sichtbaren Veränderungen der Kristallstruktur auf.

Lithiumbromid ist, da es sehr hygroskopisch ist, recht schwierig zu verwenden. Außerdem scheint der Verteilungskoeffizient sehr klein zu sein. Bei den dotierten Kristallen fanden sich in der AAS-Analyse nur etwa 5% der Ausgangskonzentration der Schmelze. Die Restschmelze selbst zeigte nach dem Erstarren eine weiße Trübung, was von den verbleibenden Lithium-Verbindungen herrührt.

Auch bei der Dotierung mit AgBr verblieb ein großer Teil der Dotierungssubstanz in der Schmelze. Nach dem Erstarren zeigte sie eine gelbliche Farbe.

Alle gezogenen Kristalle wiesen keine farbliche Veränderung oder Trübung auf. Sie ließen sich generell besser spalten als

die reinen Kristalle. Optisch sichtbare Veränderungen der Kristalloberflächen waren nicht festzustellen. Zur Aufbewahrung wurden die Kristallrohlinge in Plastikfolie eingeschweißt und in dunkle Behälter gelegt.

4.0.0. Tracerdiffusion

4.1.0. Grundlagen

Ein Tracer ist eine radioaktive Substanz, deren Konzentration in einem Material durch Messung der Zerfallsrate bestimmt werden kann. So kann man aufgrund von Konzentrationsverteilungen auf die Wanderungsgeschwindigkeiten von Teilchen schließen.

Das Prinzip der Tracerdiffusion besteht darin, auf einen Festkörper eine Schicht Tracermaterial aufzubringen, welche dann in Abhängigkeit von der Temperatur in das Material eindringt. Nach Abschluß der Temperung wird das Material sektioniert und die einzelnen Abschnitte mit einem Zählgerät vermessen. Aus der Abhängigkeit der Konzentration des Tracers von der Eindringtiefe und der Temperzeit kann ein Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Es versteht sich, daß die Anzahl der Zerfälle des Tracers proportional zur Konzentration des Tracers ist.

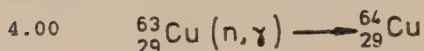
4.2.0. Das Tracermaterial

4.2.1. Grundlagen

Als Tracer wird aktiviertes Kupfer benutzt, wobei aufgrund der Halbwertzeiten nur das $^{64}_{29}\text{Cu}$ mit 12.8 h in Frage kommt. Dieses Isotop wird aus reinem Kupfer durch Neutronenaktivierung des ^{63}Cu gewonnen. Dieses Isotop bildet 69.09% des natürlich vorkommenden Kupfers.

Zur Bestrahlung benötigt man thermische Neutronen mit einer durchschnittlichen Energie von $2.5 \cdot 10^{-2}$ eV. Schnelle Neutronen kommen nicht in Frage, da ihre Energien zu hoch sind. Beim Auftreffen auf einen Kern würde es in nur geringem Maße zum Neutroneneinfang kommen. Geeignete Neutronenflüsse

liegen um $10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Die Kernumwandlung erfolgt unter Absorption eines Neutrons und gleichzeitiger Abgabe eines γ -Quants:



Die Massezahl des Atoms wird dabei durch das aufgenommene Neutron um 1 erhöht.

Die nach der Bestrahlung vorhandene Aktivität des Kupferstückchens kann folgendermaßen berechnet werden:

$$4.01 \quad A_i = N_L \cdot \Phi \cdot s \cdot \frac{m_i}{M_i} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot t}{t_{1/2}}\right)\right)$$

Hierbei bedeuten

- A_i : Aktivität (Bq)
- N_L : Loschmidt-Konstante (mol^{-1})
- Φ : Neutronenfluß ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- s_i : Aktivierungsquerschnitt (cm^2)
- m_i : Isotopenmasse (g)
- M_i : Atommasse (g/mol)
- t : Bestrahlungszeit (s)
- $t_{1/2}$: Halbwertszeit (s)

Dividiert man A_i durch $3.7 \cdot 10^{10}/\text{s}$ so erhält man die Aktivität in Curie (Ci). Um die durch den herrschenden Neutronenfluß maximal mögliche Aktivierung zu ermitteln, betrachtet man den in Klammern stehenden Term in Gl. 4.01, welcher als Sättigungsaktivität bezeichnet wird.

Der Zerfall des ${}^{64}\text{Cu}$ erfolgt durch drei mögliche Kernreaktionen. Das Zerfallsschema ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Zu 40% erfolgt ein β^- -Zerfall nach ${}_{30}^{64}\text{Zn}$. Dieser Zerfall stellt die Teilung eines Neutrons in ein Elektron und ein Proton dar:



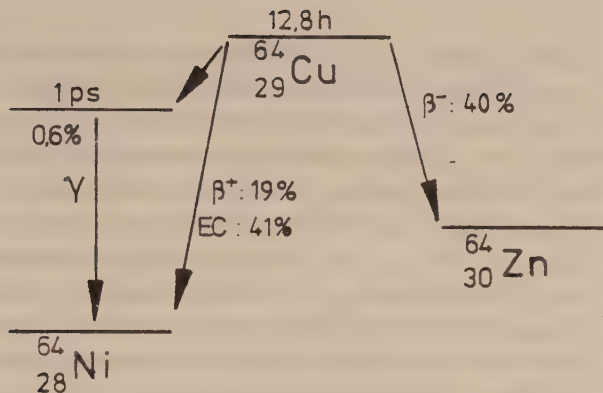


Abb. 4.1: Zerfallschema des $^{64}_{29}\text{Cu}$

Das Elektron wird emittiert und als β^- -Strahlung bezeichnet.

Zu 19% erfolgt ein β^+ -Zerfall nach $^{64}_{28}\text{Ni}$. Hierbei teilt sich ein Proton in ein Neutron und ein Positron, welches emittiert wird:



Der mit EC (electron conversion) bezeichnete Prozess besteht aus dem Einfangen eines Hüllenelektrons, das mit einem Proton ein Neutron bildet:



Die Bestimmung der Aktivität des Tracers kann über die Messung der β^- - bzw. der γ -Strahlung erfolgen. γ -Strahlung wird freigesetzt, wenn ein Positron mit einem Elektron kollidiert. Hierbei zerstrahlen beide Teilchen. Hinzu kommt noch die Bremsstrahlung der gebildeten β^- -Teilchen. Das γ -Spektrum besteht aus diskreten Linien, das β -Spektrum hat einen kontinuierlichen Verlauf. Im γ -Spektrum hat man den Vorteil, daß man, zumindest bei der Bestimmung von Aktivitäts-

verhältnissen, aus dem Linienspektrum eine bestimmte, signifikante Linie auswählen kann, deren Intensitäten man vergleichen kann. Diese Methode besitzt den zusätzlichen Vorteil, daß die störende Präsenz anderer Radionuklide weitgehend ausgeschlossen werden kann. Eine der Hauptlinien des γ -Spektrums beim Zerfall von ^{64}Cu ist die 511 keV-Linie. Sie entsteht durch die oben genannte Zerstrahlung des Positrons mit einem Elektron. Hierbei entstehen zwei γ -Quanten, deren Energie der Ruhemasse jeweils eines Elektrons entsprechen. Beide Quanten bewegen sich in entgegengesetzte Richtungen voneinander weg. Die Intensität der 511 keV-Linie in einem Fenster von $\pm 55\text{keV}$ um die Linie beträgt etwa 20% der Gesamtintensität des Spektrums zwischen 90 und 2000 keV (Schäffgen, 1982).

Im Rahmen der Halbwertszeit des ^{64}Cu ist die Aktivierung von Spurenelementen in Cu-Metall (^{197}Au , ^{121}Sb , ^{123}Sb und ^{109}Ag) vernachlässigbar (Schäffgen, 1982). Dies gilt in einem Bereich von 20 bis etwa 100 Stunden nach der Bestrahlung. Vorher sind noch die erzeugten Isotope ^{66}Cu und ^{31}Si mit nur geringen Halbwertszeiten vorhanden. Nach längerer Zeit ist die Aktivität der ^{64}Cu so gering, daß die Aktivitäten der langlebigen und nur in Spuren vorhandenen Isotope dieselbe Größenordnung erreichen.

4.2.2. Stahlenbelastung

Aufgrund der relativ geringen Halbwertszeit des Radionuklids ist es notwendig, eine genaue Zeitplanung zwischen dem Empfang der Probe und der Beendigung des Experimentes einzuhalten. Aufgrund der Anfangsaktivität der Probe von ca. 1 mCi/mg kann eine Lieferung noch maximal drei Tage zur Messung verwendet werden. Eine Messperiode dauert somit etwa vier Tage, in denen maximal drei Messungen ausgeführt werden können. Hierin enthalten ist der Transport der bestrahlten Probe, der zu Beginn persönlich und später durch die Firma TRANS-O-FLEX erfolgte. Aufgrund wechselnder Umgangszeiten und Entfernungen

von den Proben konnte die Strahlenbelastung während einer Messperiode nicht genau ermittelt werden. Eine Überprüfung erfolgte während der gesamten Messperiode mittels einer am Körper getragenen Filmplakette. Die eigentliche Strahlenbelastung wird hervorgerufen durch die γ - und Röntgenstrahlung. Vorhandene Teilchenstrahlung wird fast vollständig in Ampullenmaterialien, bzw. Luft absorbiert.

Bei Kupferproben mit etwa 5 mg Masse bestand eine durchschnittliche Strahlenbelastung von 6 mrem/Periode. Die oben angegebene Strahlenbelastung wurde nie überschritten. Die tägliche Höchstdosis für strahlenexponierte Personen der Kategorie A, welche berufsmäßig mit Radionukliden umgehen, beträgt 20 mrem/d (Strahlenschutzverordnung, 1976).

Die Hauptbelastung trugen im Umgang mit dem Nuklid die Hände davon. In zwei Fällen wurde an der Hand eine Filmplakette getragen. Es konnte jedoch keine Überschreitung der gesetzlich zulässigen Höchstbelastung festgestellt werden.

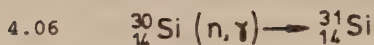
4.2.3. Herstellung des Tracers

Zur Herstellung der zu bestrahlenden Kupferproben wurde hochreines Cu-Metall in Drahtform (Demetron; 99.999%) mit natürlichem Isotopenverhältnis benutzt. Es wurde in Stückchen zu je 5 mg geschnitten und zwischen Kupferfolie mit dem Hammer zu Plättchen geschlagen. Diese Plättchen wurden im Wasserstoffstrom bei 250°C reduziert und unter Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-5}$ torr) in gereinigte Quarzampullen eingeschmolzen. Für jede Messperiode benötigte man drei solcher Proben.

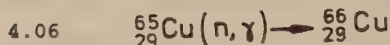
Die Bestrahlung erfolgte in der Kernforschungsanlage Jülich, Forschungsreaktor 2 "Dido". Die Proben wurden dort über 110 Minuten einem Neutronenfluß von $10^{14}/\text{cm}^2\text{s}$ ausgesetzt. Die Bestrahlungsdauer wurde gewählt, um eine möglichst große Kupfermenge zu aktivieren, ohne gleichzeitig eine zu große Menge anderer Isotope aus den vorhandenen Materialien

zu erzeugen. Denn neben dem ^{64}Cu entstehen noch andere Isotope des Kupfers und Siliziums in nennenswerten Mengen.

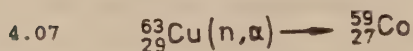
Aus dem zu 3.1% im Quarz enthaltenen ^{30}Si bildet sich:



Es hat eine Halbwertszeit von 2.6 Stunden. Aus dem ^{65}Cu bildet sich ebenfalls durch Neutronenfang



mit einer Halbwertszeit von 5.1 Minuten. Aus dem ^{63}Cu kann sich durch den Einfang eines Neutrons und Emission eines α -Teilchens



mit einer Halbwertszeit von 5.2 Jahren in Spuren bilden. Die Gesamtaktivität dreier Proben beträgt 2 Stunden nach der Bestrahlung etwa 0.1 Ci.

Wegen der niedrigen Halbwertszeit des ^{66}Cu kommt dieses Isotop bei Aktivitätsmessungen der Versuchsreihen nicht mehr vor. Die verbleibenden, in Spuren vorkommenden Radionuklide zeigen keinen Einfluß auf die Messungen der 511 keV-Linie.

Nach der Bestrahlung werden die Proben nach Bochum transportiert. Zwischen Bestrahlungsende und Beginn der ersten Messung liegen etwa 24 Stunden.

4.3.0. Experimentelle Durchführung

4.3.1. Vorbereitung der Kristallproben

Aus dem Kristallrohling werden Quader mit den ungefähren Maßen $13 \times 13 \times 25 \text{ mm}^3$ abgespalten. Diese Quader werden in einem Handschuhkasten und auf einer kleinen Drehbank (EMCO, UNIMAT 3) zur Zylinderform abgedreht. Der Durchmesser der Zylinder ist aufgrund der vorhandenen Apparaturen auf 10 mm festgelegt. Das anfallende Drehgut wird mit einem kleinen Staubsauger aufgefangen. Anschließend wird eine Grundfläche jedes Zylinders auf einem Mikrotom (Fa. JUNG, Heidelberg, Mikrotom "K" mit Hartmetallmesser) plan geschnitten. Durch einen kleinen Kratzer auf dem Zylindermantel wird die Orientierung des Kristalls in der Probenhalterung (Abb. 4.2) markiert. Dies soll helfen, die Einspannrichtung und -höhe später zu rekonstruieren. Die Kristallzylinder werden bei ca. 250°C etwa 24 Stunden getempert, wobei anhaftendes Wasser entfernt wird. Die Aufbewahrung der Kristalle erfolgt im Handschuhkasten unter trockener Stickstoffatmosphäre.



Abb. 4.2: Einspannvorrichtung

4.3.2. Herstellung des CuBr-Tracers

Um den Kupfertracer auf eine Oberfläche aufdampfen zu können, muß das bestrahlte Kupferstück bromiert werden. Hierzu zer- schlägt man die kleine Quarzampulle mit einem Hammer. Dabei befindet sie sich in einem doppelten Kunststoffbeutel, um die Verschleppung radioaktiven Materials zu verhindern. Dann sepa- riert man das Cu-Stück von den Quarzsplittern und befreit es mit einigen Spritzern Aceton von restlichem radioaktivem Quarzstaub. In einer schmalen Quarzampulle erhitzt man das Stück im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar) mit einem Bunsenbren- ner für etwa 10 bis 20 Minuten auf Rotglut. Hierdurch soll vorhandenes Kupferoxid (CuO) reduziert werden. Abb. 4.3 stellt ein Schema der Bromierungsapparatur dar.

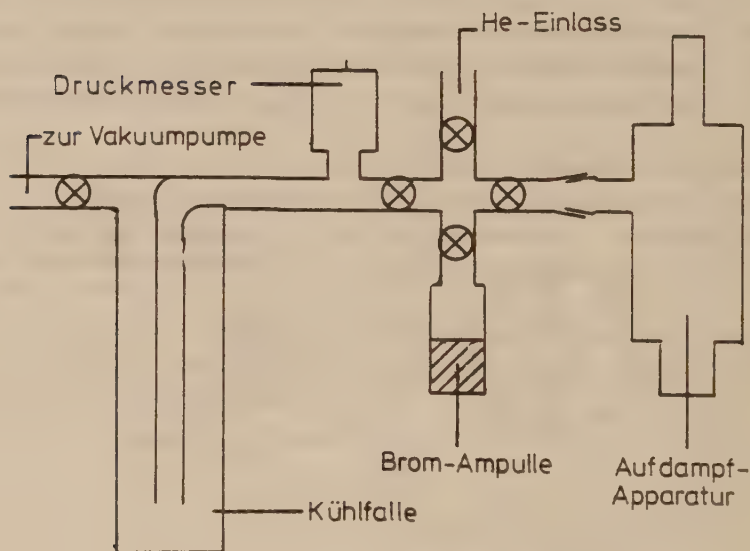


Abb. 4.3 : Schema des Versuchsaufbaus

Zur Abkühlung läßt man etwa 270 torr Helium (Messer-Griesheim; 99.999%) in die Apparatur ein. Danach schiebt man einen auf 220°C vorgeheizten, elektronisch geregelten Ofen über die Ampulle. Nach etwa 15 Minuten wird das Helium abgepumpt. Inzwischen kühlt man das Brom-Vorratsgefäß durch ein Kältebad auf -50°C ab. Bei diesen Temperaturen liegt der Druck des Broms über der gefrorenen Phase niedriger als der Gleichgewichtspartialdruck des CuBr-CuBr_2 -Gleichgewichtes, so daß sich nur CuBr bildet:



Nachdem das Helium abgepumpt ist, öffnet man das Ventil zum Brom-Vorratsgefäß für 5 bis 10 Sekunden. Dann wartet man nochmals dieselbe Zeit und pumpt das verbleibende Brom in die Kühlfalle ab. Danach schließt man die Verbindung der Brom-Ampulle zur Vakuumapparatur. Nun kann sie abgenommen und in den Handschuhkasten eingebracht werden. Die Brom-Reste in der Kühlfalle werden durch Natriumthiosulfat-Lösung beseitigt.

Nach der Bromierung kann man erkennen, daß die Oberfläche des Kupfers von einer dünnen, grünlichgrauen Schicht bedeckt ist. Schon geringe Spuren von Wasser oder Sauerstoff in der Apparatur stören die Bildung des Bromids, indem sich stattdessen Kupferoxid bildet. Dies zeigt sich in einer undurchsichtigen, schwarzgrauen Beschichtung des Kupferteilchens.

4.3.3. Die Aufdampfapparatur

Die Aufdampfapparatur (Abb. 4.4) besteht aus einem Aufdampf- und einem Temperteil, zwischen denen die Kristallprobe durch eine einfache Drehung gewechselt werden kann (Schäffgen, 1982), (Süptitz, 1964). Das Unterteil der Apparatur besteht aus Quarz und kann ein zur Aufnahme des Kupfers gedachtes Quarztiegelchen aufnehmen. Umgeben ist dieser Teil außen von einer Heizwicklung, die die benötigten Aufdampftemperaturen erzeugen soll. Diese können bei der direkten Aufdampfung von Kup-

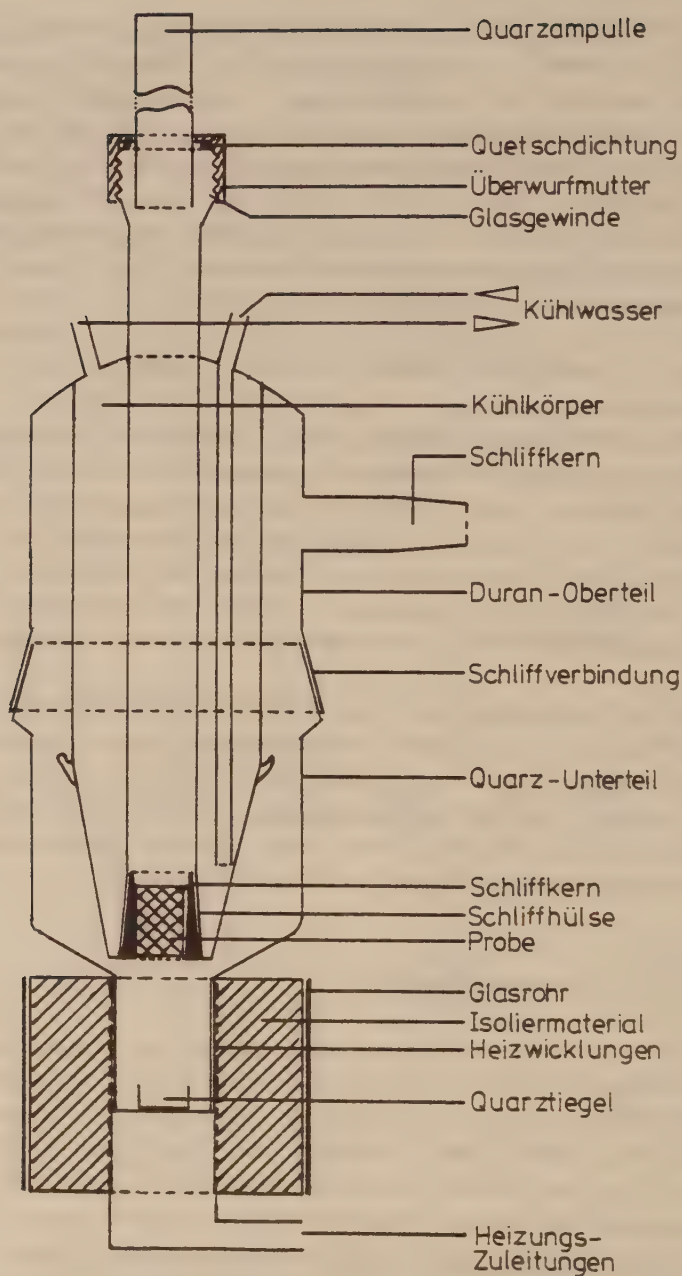


Abb. 4.4 : Aufdampfapparat

fermetall etwa 1200°C erreichen. Nach oben hin schließt dieser Teil mit einem Schliffkern ab.

Darauf passt die Schliffhülse des aus Duranglas hergestellten Oberteils. Es enthält die Schliffhülse zur Aufnahme der Probenhalterung, eine Vorrichtung zur Wasser-Kühlung des Übergangstubs sowie ein Glasgewinde am oberen Ende des Tubus. An dieses Gewinde wird durch eine Quetschdichtung und eine Überwurfmutter die Quarzampulle zum Tempern der Kristallproben an die Apparatur angeschlossen. Evakuiert wird die Apparatur durch einen seitlich angebrachten Schliffkern. Eine Öldiffusionspumpe kann die Apparatur auf 10^{-5} mbar evakuieren.

Die Probenhalterung ist ein in Schliffkernform gefertigtes Teil aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 10 mm. Um die Kristallproben zu halten, steht am Boden des Hohlzylinders ein Ring von 0.1 mm Breite vor, auf dem die Probe aufliegen kann. Dieser Schliffkern paßt in die entsprechende Hülse im Oberteil der Aufdampfapparatur und wird durch die raue Innenfläche des Glasschliffs gehalten. Zusätzlich sichern läßt sich die Halterung noch durch einen Cronix-Draht, der an zwei Stiften am Unterteil der Probenhalterung befestigt werden kann und über zwei Glashaken oberhalb des Glasschliffs gewickelt werden muß.

Zur Reinigung der Apparatur nach dem Tempern wird sie mit heißer, technischer Salpetersäure (60%ig) von innen behandelt. Nach mehrmaligem Spülen mit destilliertem Wasser spült man die Apparatur nochmals mit Aceton aus. Nun entfernt man noch das Schliff fett und läßt die Apparatur in der evakuierten Schleuse des Handschuhkastens über Nacht austrocknen.

4.3.4. Aufdampfen des Kupferbromids

Während die Schleuse des Handschuhkastens mit der darin befindlichen bromierten Kupferprobe evakuiert wird, regelt man den Temperofen auf die beabsichtigte Diffusionstemperatur

ein. Den Aufheiz- und Haltevorgang überläßt man einem automatischen Temperaturregler.

Nachdem die Kupferprobe in den Handschuhkasten eingebracht ist, setzt man die darin befindlichen Teile der Aufdampfapparatur zusammen. In das Quarztiegelchen gibt man das bromierte, radioaktive Kupferplättchen und in die Probenhalterung den Einkristallzylinder, so daß die angeschnittene Grundfläche nach unten weist. Dabei muß der Kristall sich leicht in der Hülse bewegen lassen. Nachdem die Apparatur zusammengebaut ist, verschließt man den Schliffkern, der zur Vakuumanapparatur führen soll, mit einer Blindhülse, um das Eindringen von Luft zu unterbinden.

Beim Anschluß der Apparatur an die Vakuumlinie muß darauf geachtet werden, daß sie sich frei um den Anschlußkern drehen läßt. Durch sofortiges Evakuieren soll verhindert werden, daß das Kupferbromid oxidiert. Nachdem die Heizwicklung mit einem 12A-Transformator und einem Amperemeter verbunden ist, schiebt man ein Thermoelement durch die Isolierung des Ofens bis direkt unter den Boden der Apparatur, dort, wo sich das Quarztiegelchen befindet. Nun schließt man noch die Zu- und Ableitungen des Kühlwassers an die entsprechenden Stutzen an.

Es ist darauf zu achten, daß der Druck in der Apparatur nicht über 10^{-5} mbar liegt. Während des Aufdampfvorganges muß die Apparatur ständig evakuiert werden. Der Vorgang selbst kann nur durch indirekte Temperatur- und Druckmessung beobachtet werden.

Das Aufdampfen beginnt, indem man mit dem Transformator eine Stromstärke von 6.3 A einstellt und gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang setzt. Während 2.5 Minuten läßt man die Stromstärke konstant und regelt sie danach sofort auf 0 A zurück. Der Anstieg der Temperatur wird noch bis zum Maximum beobachtet. Während des Aufdampfvorganges kann man mit der Änderung des Druckes den Übergang von Tracermaterial beobachten. Nach etwa 30 Sekunden tritt ein langsamer Druckanstieg auf, der nach

etwa 90 Sekunden ein Maximum erreicht. Hierbei steigt der Druck bis etwa $5 \cdot 10^{-4}$ mbar an. Danach sinkt er rasch wieder auf den ursprünglichen Wert ab.

Es wurden auch einige Versuche unternommen, reines Kupfermetall aufzudampfen und es nachträglich zu bromieren. Hierbei läßt man die Stromstärke für etwa 5 Minuten bei 6 A und regelt dann bis auf etwa 5.3 A zurück. Diese Stromstärke beläst man für 10 bis 15 Minuten und stellt sie dann auf 0 A zurück. Die Bromierung erfolgte wie in Kapitel 4.3.3., nur daß nach dem Abpumpen des restlichen Broms der Vorgang beendet ist. Eine genaue Beschreibung dieses Vorganges findet sich bei (Schäffgen, 1982). Da sich jedoch an den Ergebnissen der Messungen gegenüber dem Aufdampfen von CuBr nichts änderte, wurde dieses Verfahren nicht weiter betrieben.

4.3.5. Temperung der Kristallprobe

Nach dem Aufdampfvorgang entfernt man alle Zuleitungen zur Apparatur. Hierbei ist darauf zu achten, daß das Kühlwasser möglichst aus dem Kühlfinger entfernt wird. Nun dreht man die Apparatur vorsichtig um 180° . Der Kristall soll sachte in die Quarzampulle gleiten, um eine Beschädigung der Probe zu vermeiden. Dabei darf jedoch möglichst nicht das Kupferstück mit in die Ampulle fallen. Ist die Apparatur dann gedreht, schließt man den Hahn zur Vakuumapparatur und füllt Helium bis zu einem Druck von 270 torr ein. Dies soll eine Verdampfung des Tracermaterials von der Oberfläche des Kristalls behindern. Erfolgreiche Aufdampfen auf den Kristall ist an einem glänzenden, grünlichgrauen Film zu erkennen.

Über die Quarzampulle schiebt man nun den vorgeheizten Ofen. Zum selben Zeitpunkt beginnt man mit der Messung der Temperatur. Durch den automatischen Temperaturregler normalisiert sich die Ofentemperatur nach anfänglicher leichter Abnahme nach durchschnittlich 3, maximal 5 Minuten.

Die Temperung wird beendet, indem der Ofen entfernt wird und die Probe durch Eiswasser abgekühlt wird. Der Heliumdruck in der Apparatur wird noch auf 760 torr erhöht, bevor die Ampulle mit heißem Wasser auf etwa 50°C erhitzt wird, um das Einkondensieren von Wasser zu verhindern. Danach wird die Ampulle von außen mit etwas Aceton getrocknet, von der Vakuumanapparatur getrennt und in die Schleuse des Handschuhkastens gebracht, welche sofort evakuiert wird.

4.3.6. Messung der Tracerkonzentration

Nachdem die Probe in den Handschuhkasten eingebracht ist, wird sie in die Drehbank eingespannt, um an dem bedampften Ende die Zylindermantelfläche abzutragen. Dies soll mögliche Effekte durch Oberflächendiffusion ausschließen. In welchem Maße der Radius des Zylinders verringert werden muß, hängt von der Größe des zu erwartenden Diffusionskoeffizienten und von der Temperzeit ab. Im Rahmen dieser Messungen wurde auf etwa 2 bis 3 mm Länge der Radius um 1.0 bis 2.5 mm verringert. Das beim Abdrehen anfallende Kristallpulver wird durch einen kleinen Staubsauger aufgefangen. Da er in trockener Stickstoffatmosphäre arbeiten muß, wurden die Elektroden des Motors gegen solche ausgetauscht, die geeigneter sind (Schäfer, 1982).

Nach dem Abdrehen spannt man den Kristallzylinder in die Halterung des Mikrotoms, wobei man die ursprüngliche Einspannorientierung anhand des angebrachten Kratzers zu rekonstruieren versucht. Nun können einzelne Scheiben definierter Dicke von der Oberfläche des Zylinders abgetragen werden. Wegen der Sprödigkeit des Alkalihalogenids fielen solche Scheiben in Pulverform an. Um dieses Pulver vollständig aufzufangen, setzt man vor dem Schnitt auf die Zylinderoberfläche ein rundes Stück Klebefolie. Hieran bleibt der größte Teil des Kupfers haften. Ein geringer Teil verbleibt durch elektrostatische Anziehung am Mikrotommesser. Dieser Rest wird mit einem weiteren Stück Klebefolie aufgenommen. Die Probenmengen

ausgewählter Schnitte werden in kleinen Kunststoffgläsern gesammelt, auf denen die jeweiligen Schnittnummern vermerkt werden. Die gesamten Proben werden aus dem Handschuhkasten geholt und mit 5 ml bidestilliertem Wasser gelöst. Die Aktivitäten der Proben ermittelt man in einem automatischen Gamma-Szintillationszähler (NaJ-Meßkristall; Bertold BF 5300). Es wird eine konstante Messzeit, in diesem Fall 4 Minuten, eingestellt. Die Einstellung der Messparameter erfolgt so, daß die Intensität der 511 keV-Linie selektiv mit einer Fensterbreite von $\pm$ 60 keV gemessen wird. Die Bestimmung der Dicke eines Mikrotomschnitts erfolgt regelmäßig durch Eichmessungen. Es werden von einem Aluminiumzylinder vorher bestimmter Dichte jeweils 50 oder 100 Scheiben abgeschnitten und gewogen. Hieraus läßt sich die Schnittstärke berechnen. Die am Mikrotom eingestellte Schnittstärke betrug 6 Mikrometer.

4.3.7. Abfallbeseitigung

Radioaktive Abfälle in flüssiger Form, die während der Reinigung der Aufdampfapparatur und Bromierungsampulle anfallen, werden, da sie nur schwach aktiv sind, in eigens dafür vorgesehene Abfallwasserbehälter des Labors geleitet.

Radioaktive Substanzen, vor allem die Kupferstückchen, werden in entsprechenden Behältern aufbewahrt. Dank der geringen Halbwertszeit kann man schwach aktivierte Substanzen und Geräte schon nach einer Woche dem normalen Abfall, bzw. der Reinigung zuführen. Die Kupferproben werden separat gesammelt und bis zum vollständigen Abklingen aufbewahrt. Jedes das Labor verlassende Teil wird vorher durch einen Handzähler ausgemessen.

4.4.0. Auswertung von Tracermessungen

4.4.1. Grundlagen

Die Diffusion eines Tracers in einem ionischen Festkörper erfolgt über Platzwechselvorgänge im jeweiligen Teilgitter. Man mißt die Konzentrationsänderung des Tracers in Abhängigkeit von der Eindringtiefe oder der Zeit. Es interessiert die Veränderung einer zu Beginn des Diffusionsprozesses bekannten räumlichen Verteilung der Traceratome.

Das zweite Fick'sche Gesetz beschreibt die Änderung der Konzentration des Tracers in Abhängigkeit von der Zeit und der räumlichen Position:

$$4.09 \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c)$$

In diesem allgemeinen Gesetz ist vorausgesetzt, daß die Diffusion unabhängig von der räumlichen Richtung ist. Findet die Diffusion innerhalb eines Zylinders mit dem Querschnitt Q und unbegrenzter Länge statt, so kann man Diffusion in nur einer Raumrichtung annehmen. Es müssen jedoch folgende Bedingungen gegeben sein: Zum Zeitpunkt $t=0$ befindet sich die Gesamtmenge des Tracermaterials an einem Punkt in der Mitte des Zylinders über den Querschnitt Q verteilt. Die Richtung der Diffusion ist dann die Richtung der Zylinderachse, die hier mit der x -Richtung gleichgesetzt sein soll. In diesem Falle vereinfacht sich das 2. Fick'sche Gesetz zu:

$$4.10 \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Nimmt man weiterhin an, der Diffusionskoeffizient sei konzentrationsunabhängig ($D \neq f(c)$), dann lautet die Beziehung:

$$4.11 \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Für den Fall, daß die Oberflächenkonzentration des Zylinders über die gesamte Diffusionszeit konstant ist und die Anfangsbedingungen lauten

$$4.12 \quad c = c_0, \quad x = 0, \quad t \geq 0$$

$$4.13 \quad c = 0, \quad x > 0, \quad t = 0$$

kann mittels einer Laplace-Transformation aus Gleichung 4.11 eine Lösung ermittelt werden:

$$4.14 \quad c(x,t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

Hierbei ist

$$4.15 \quad \operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta$$

und

$$4.16 \quad \operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z$$

mit

$$4.17 \quad \eta = \frac{\xi}{2\sqrt{D \cdot t}}$$

Gleichung 4.17 erfüllt das spezifische 2. Fick'sche Gesetz und die speziellen Anfangsbedingungen. Die Lösung gilt für beide Richtungen der x-Achse. Da in diesem Falle jedoch eine Diffusion in negativer Richtung nicht möglich ist, lautet die spezielle Lösung:

$$4.18 \quad c(x,t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

Die Dicke der Anfangsverteilung von $x+h$ bis $x-h$ wurde dabei vernachlässigt. Berücksichtigt man sie, lautet die Lösung:

$$4.19 \quad c(x \pm h, t) = c_0 \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{h-x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) + \operatorname{erfc}\left(\frac{h+x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \right]$$

Eine weitere Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes ist mit folgenden Anfangsbedingungen verknüpft:

$$c = 0, \quad x \leftarrow \pm \infty, \quad t > 0$$

$$4.20 \quad c = \infty, \quad x = 0, \quad t = 0$$

$$c = 0, \quad x \neq 0, \quad t = 0$$

Sie lautet:

$$4.21 \quad c(x, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

wobei

$$4.22 \quad A = \frac{M}{2\sqrt{\pi D}}$$

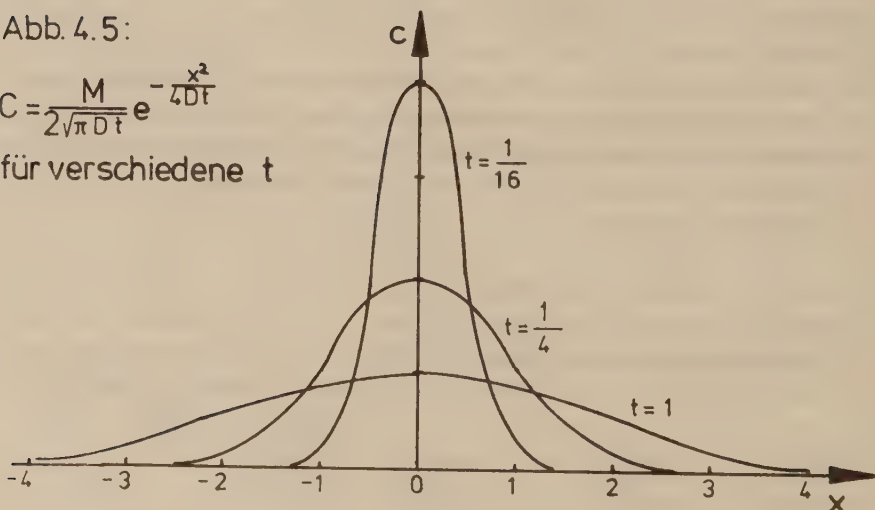
ist. In diesem Falle ist M die Gesamtdiffusionsmenge:

$$4.23 \quad M = \int_{-\infty}^{+\infty} c \, dx$$

Abb. 4.5:

$$C = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

für verschiedene t



Diese Lösung kann bewiesen werden, indem man Gl. 4.21 entsprechend ableitet. Der Unterschied zur Lösung in Gl. 4.14 besteht darin, daß in Gl. 4.14 eine konstante Oberflächenkonzentration angenommen wird und in Gl. 4.21 nicht.

In Abb. 4.5 sind Verteilungskurven für verschiedene Diffusionszeiten aufgetragen. Eine genauere Abhandlung dieser Probleme findet sich bei (Crank, 1975), (Jost, 1960) und (Shewmon, 1963).

4.4.2. Auswertung

Ausgehend von Gleichung 4.14 mußte ein Auswertungsverfahren zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden. Vorschläge in der Literatur laufen darauf hinaus, mit dieser Gleichung durch Variation von z theoretische Diffusionsprofile zu errechnen, deren Übereinstimmung mit dem realen Profil als Kriterium zur Annahme eines Diffusionskoeffizienten dient. Diesem Verfahren widersprechen zwei Gründe. Zum einen ist der Zeitaufwand für eine möglichst exakte Anpassung selbst mittels eines Computers sehr hoch. Zum anderen wird angenommen, daß das reale Profil exakt einem theoretischen Diffusionsprofil entspricht. Hier gibt es jedoch häufig Abweichungen. Schon geringe Einflüsse, die von innen oder außen auf den Kristall einwirken, verändern das Diffusionsprofil. So sollte ein Verfahren, das die selektive Nutzung bestimmter Teile des Diffusionsprofils ohne langwierige Anpassungsversuche ermöglicht, geeigneter sein. Dieses Verfahren muß aus folgender Gleichung abgeleitet werden:

$$4.24 \quad c(x,t) = c_0 \cdot 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Das Gauß'sche Fehlerintegral selbst kann in Abhängigkeit von z Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Die jeweiligen Werte kann man entsprechenden Tabellen entnehmen (Abramowitz, 1970) oder durch Näherungsrechnungen gewinnen. Man kann Gleichung 4.24 umformen nach:

$$4.25 \quad 1 - \frac{c(x,t)}{c_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

Man erhält auf der linken Seite der Gleichung einen Term, der dem Fehlerintegral für einen Wert von $x/(2(Dt)^{1/2})$ entspricht. Somit gelten für diesen Term auch folgende Bedingungen:

$$4.26 \quad 0 \leq 1 - \frac{c(x,t)}{c_0} \leq 1$$

Hieraus folgt, daß

$$4.27 \quad c_0 = \text{konst.}$$

$$4.28 \quad c_0 > c(x,t), \quad x > 0$$

Die Konzentration c_0 kann im Rahmen der Bedingungen (Gl. 4.26 bis 4.28) gewählt werden. Sie wirkt als Normierungsfaktor.

Hat man aus den Daten der Tracerdiffusionsmessungen den Wert des Terms auf der linken Seite von Gleichung 4.25 bestimmt, so kann man mit Hilfe von Tabellen oder eines Computerprogramms daraus den dazugehörigen Wert für $z = x/(2(Dt)^{1/2})$ bestimmen. Aus einer Tracerdiffusionsmessung erhält man diesen Wert in Abhängigkeit von x . Trägt man den ermittelten Wert für z gegen x auf, sollte man eine Gerade mit folgender Steigung erhalten:

$$4.29 \quad \text{Steigung } s = \frac{\Delta z}{\Delta x} = \frac{1}{2\sqrt{D \cdot t}}$$

Hieraus kann man dann den Diffusionskoeffizienten bestimmen:

$$4.30 \quad D = \frac{1}{4 \cdot s^2 \cdot t}$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Computerprogramm entwickelt, welches mit Hilfe einer Näherungsformel das entsprechende z aus den Messwerten bestimmen sollte. In Abb. 4.6 ist ein

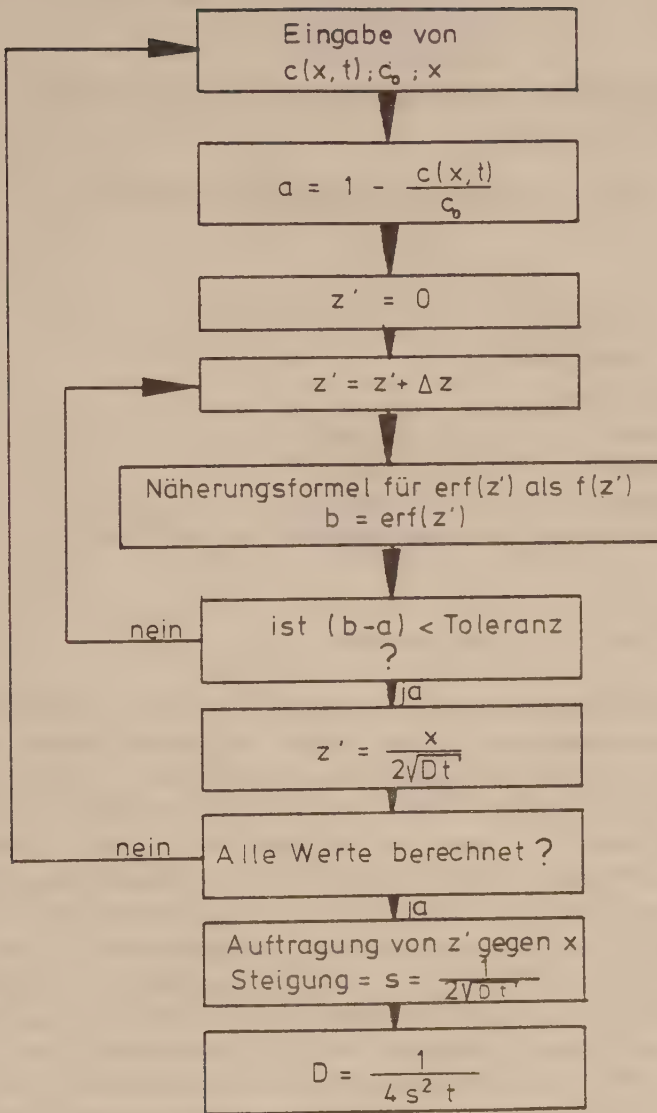


Abb. 4.6: Ablauf des Auswerteverfahrens

Ablaufplan des entsprechenden Programmabschnittes dargestellt.

Die entsprechende Näherungsformel wurde (Abramowitz, 1970) entnommen. Sie lautet:

$$4.31 \quad \operatorname{erf} z = 1 - (a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5) \cdot \exp(-x^2)$$

mit

$$4.32 \quad t = \frac{1}{1 + p \cdot x}$$

Die Parameter sind:

$$p = 0.3275911 \quad a_1 = 0.254829592$$

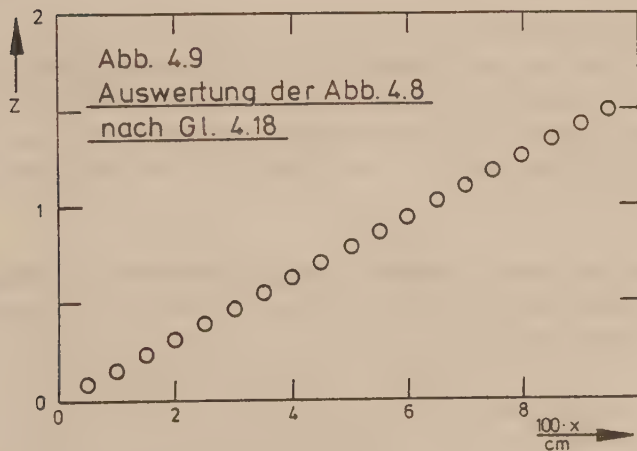
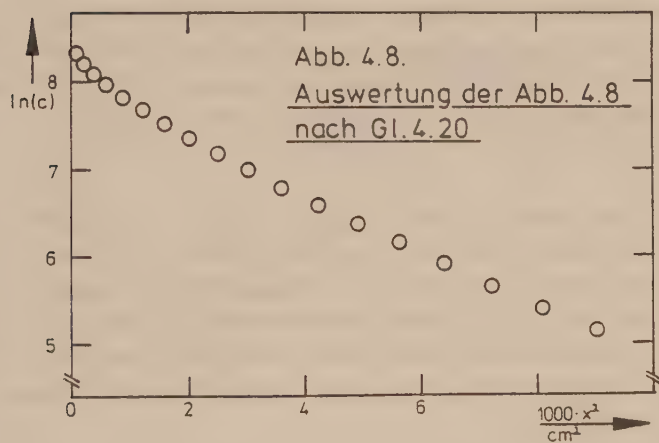
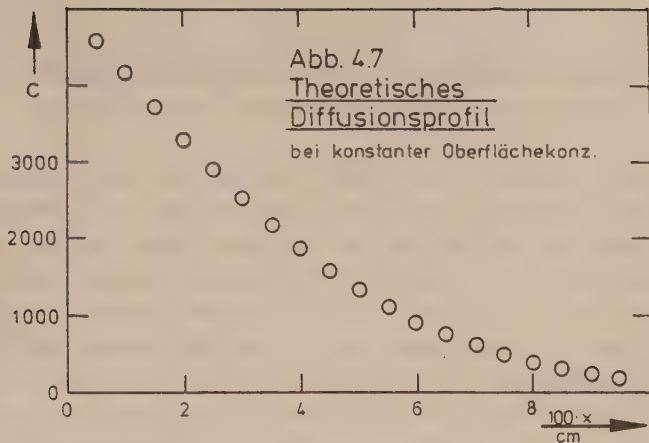
$$a_2 = -0.284496736 \quad a_3 = 1.421413741$$

$$a_4 = -1.453152027 \quad a_5 = 1.061405429$$

Der absolute Fehler ist dabei kleiner gleich $1.5 \cdot 10^{-7}$.

4.4.3. Prüfung der Auswertemethode

Eine einfache Überprüfung der Exaktheit der oben beschriebenen Auswertungsmethode besteht darin, ein theoretisches Diffusionsprofil nach dieser Methode auszuwerten. Mittels der Gleichung 4.24 wurden theoretische Diffusionsprofile berechnet. Abbildung 4.7 zeigt ein solches Profil. Das Ergebnis dieser Auftragung entspricht einer Hälfte einer Gauß'schen Fehlerkurve. Um den Unterschied zur Diffusion bei nicht konstanter Oberflächenkonzentration herauszustellen, ist in Abb. 4.8 eine Auftragung von $\ln c$ gegen x^2 vorgenommen worden. Bei nicht konstantem c_0 erhielte man eine Gerade, aus deren Steigung der Diffusionskoeffizient bestimmt werden kann. Wertet man nun diese Daten nach der in dieser Arbeit verwendeten Methode aus, so erhält man eine Auftragung (Abb. 4.9), in der die Werte auf einer Geraden liegen, aus deren Steigung man den Diffusionskoeffizienten bestimmen kann.



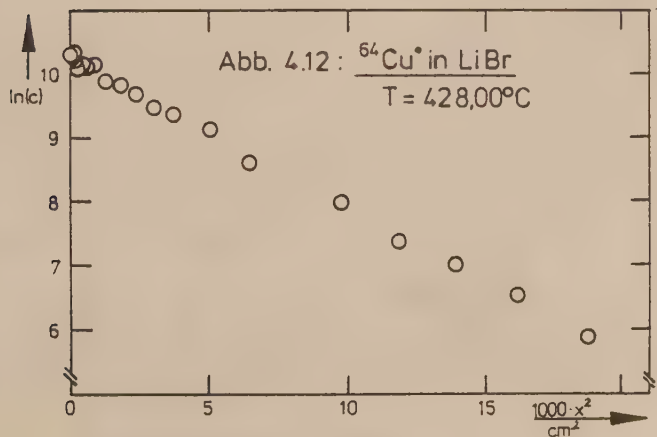
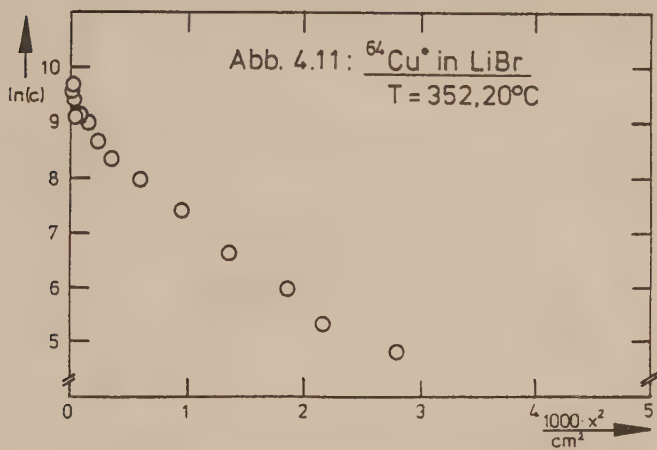
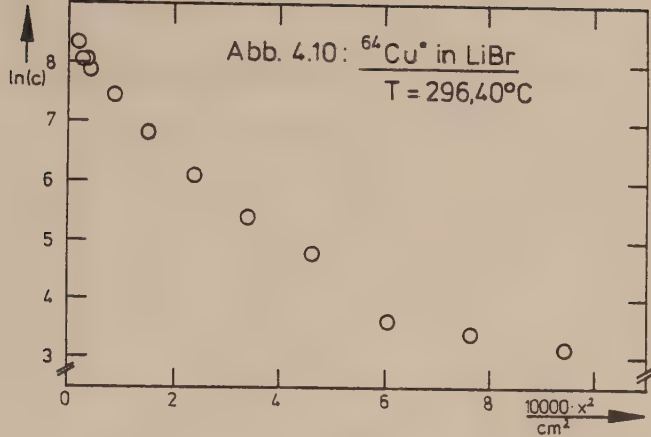
Der nach dieser Methode ermittelte Diffusionskoeffizient weicht von dem zu Beginn eingesetzten um maximal 1% ab.

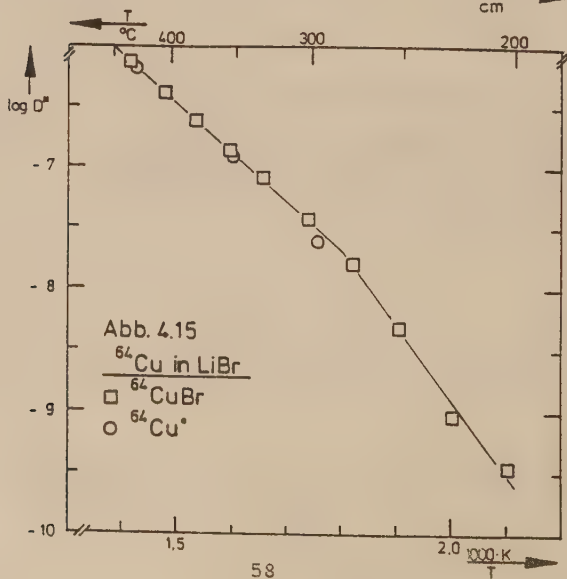
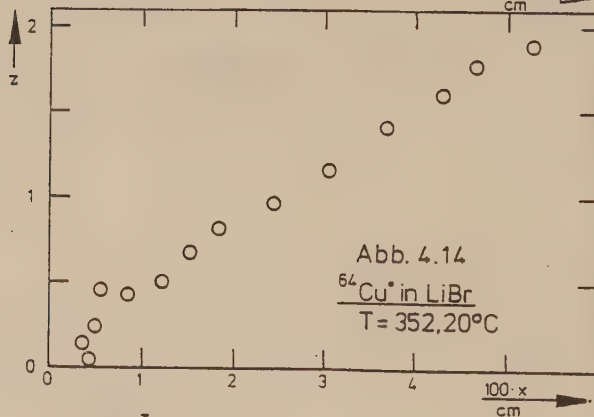
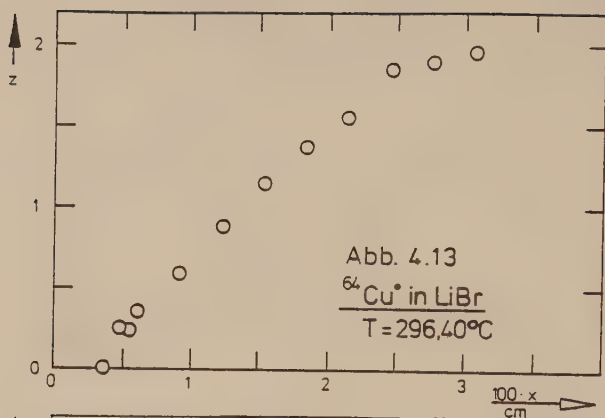
Eine weitere Überprüfung ist möglich anhand von Messungen, die 1981 von Herrn Dr. Schäffgen im Rahmen seiner Promotionsarbeit ausgeführt wurden. Es handelt sich dabei um Messungen der ^{64}Cu -Diffusion in LiBr-Einkristallen. Neben den normalen Messungen, in denen CuBr als Tracermaterial verwendet wurde, wurden auch drei Messungen mit metallischem Kupfer als Tracer ausgeführt. Eine Besonderheit der Messungen am LiBr war, daß aufgrund der hohen Löslichkeit von CuBr in LiBr eine nicht konstante Oberflächenkonzentration angenommen werden konnte und so eine einfache Auswertung nach 4.20 möglich war. Dies war mit den Messungen des elementaren Kupfers nicht durchweg möglich, deshalb wurden sie damals nicht ausgewertet. In den Abb. 4.10 bis 4.12 sind diese drei Profile in der Auftragung $\ln c$ gegen x^2 dargestellt.

Lediglich die Messung bei 428°C zeigt eine auswertbare Gerade. Die beiden anderen Messungen jedoch zeigen Profile wie in Abbildung 4.8 dargestellt. In diesen Fällen lagen also offensichtlich konstante Oberflächenkonzentrationen vor. Wertet man sie entsprechend der Gauß'schen Fehlerfunktion aus, so erhält man Geraden, die in den Abb. 4.13 und 4.14 dargestellt sind.

Man erkennt, daß die Werte in guter Näherung eine Gerade ergeben. Bestimmt man aus diesen die Diffusionskoeffizienten und trägt sie zusammen mit den in seiner Arbeit (Schäffgen, 1982) bestimmten Diffusionskoeffizienten als $\log D^*$ gegen $1/T$ in Abb. 4.15 auf, so stellt man fest, daß die Übereinstimmung der Ergebnisse gut ist.

Somit kann man davon ausgehen, daß die Methode der Auswertung im Falle konstanter Oberflächenkonzentration in befriedigendem Maße genau ist.





4.5.0. Versuchsergebnisse

Die Tracer-Messungen am Kaliumbromid erwiesen sich in ihrer Ausführung als recht schwierig. Hauptnachteil war die hohe Sprödigkeit des Materials. Sie erschwerte die Herstellung der Einkristallzylinder. Etwa 35% der bearbeiteten Zylinder waren nach dem Abdrehen entweder zerstört oder wiesen Risse auf, die sie unbrauchbar machten. Korngrenzen beeinflussen Diffusionsprofile erheblich, indem sie für einen rascheren Materialtransport sorgen und in dem freien Raum Tracerionen anlagern. Dies führt entweder zu Peaks im Diffusionsprofil, wenn die Korngrenze senkrecht zur Diffusionsrichtung steht, oder zu schwer erkennbaren Veränderungen, wenn sie in derselben Richtung liegt. In den Abb. 4.16 bis 4.18 sind einige solcher Fälle gezeigt.

In Abbildung 4.16 ist die Störung des Profils durch Oberflächendiffusion dargestellt. Abb. 4.17 zeigt den Einfluß einer senkrecht auf der Diffusionsrichtung stehenden Korngrenze, welche durch Oberflächendiffusion gespeist wird. In Abbildung 4.18 ist der Einfluß einer parallel laufenden Korngrenze dargestellt. Aus solchen Gründen wird die leicht gestörte Zylindermantelfläche nach der Temperung noch einmal abgedreht.

Ein weiterer störenderer Effekt der Sprödigkeit des KBr zeigt sich jedoch bei der Sektionierung des getemperten Kristalls.

Häufig springen kleine Kristallteilchen während des Schneidens vom Kristall weg und verfälschen so weitere Schnitte in ihrer Menge. So erhält man eine leichte Streuung der Messwerte um die eigentlichen Werte. Trotz allem ließen sich die Messungen, sofern sie gelangen, noch recht gut auswerten. In den Abbildungen 4.19 und 4.20 sind jeweils die Profile zweier Messungen aufgetragen.

Man erkennt deutlich die charakteristischen Kurvenverläufe in der logarithmischen Auftragung. Die Auftragung der $z(\text{erf}(z))$ -Werte gegen die Eindringtiefe zeigt in guter Näherung Gera-

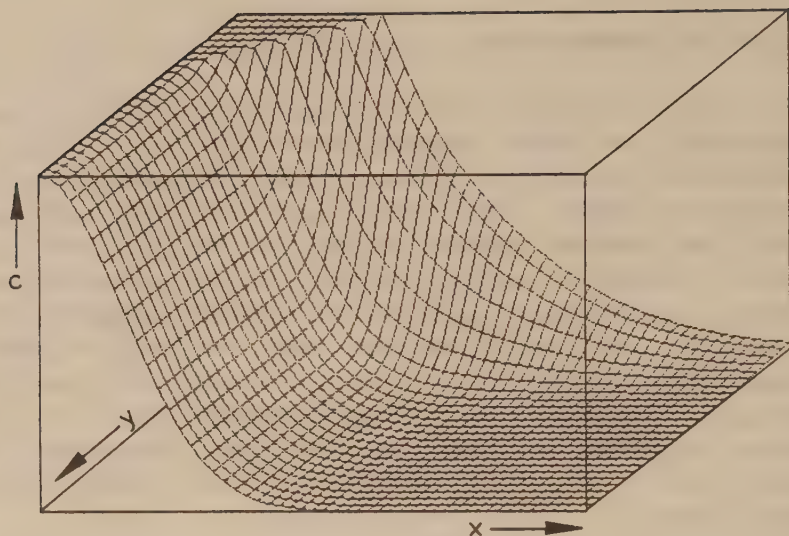


Abb. 4.16: Diffusionsprofil mit Oberflächendiffusion
 Auftragung der Profile als Funktion des Abstandes vom
 Zylindermantel (y)

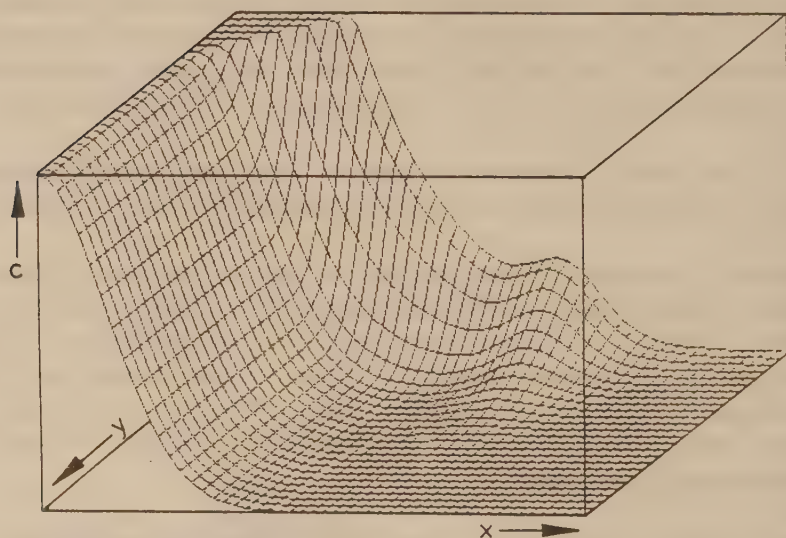


Abb. 4.17: Diffusionsprofil mit Oberflächen- und Korn-
 grenzendiffusion
 Korngrenze senkrecht zur Hauptdiffusionsrichtung

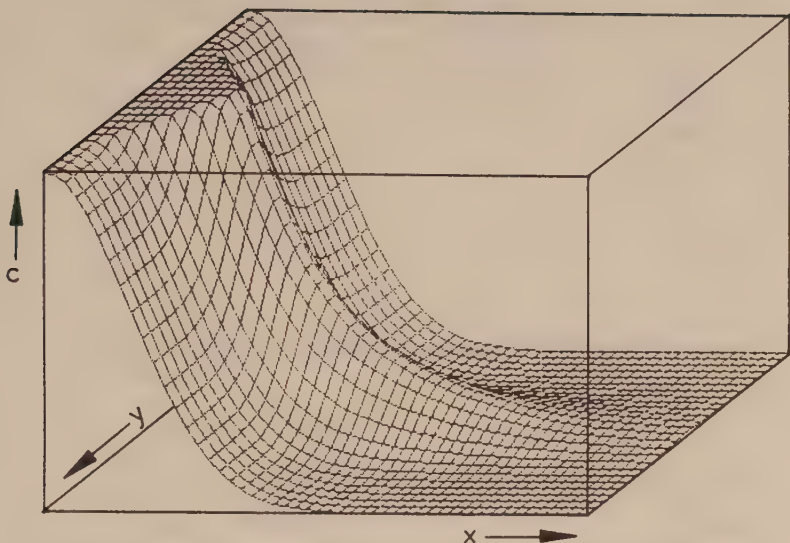
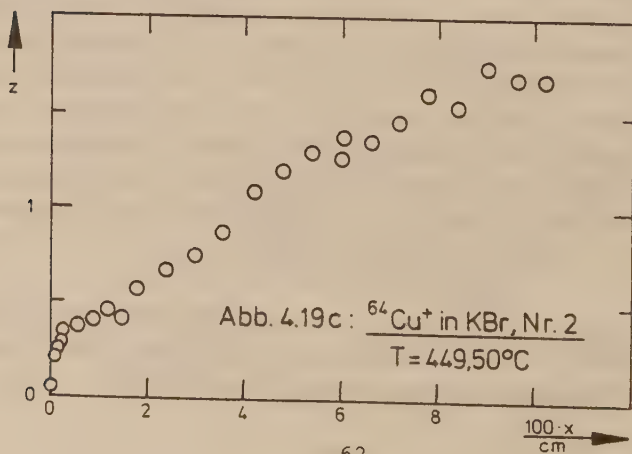
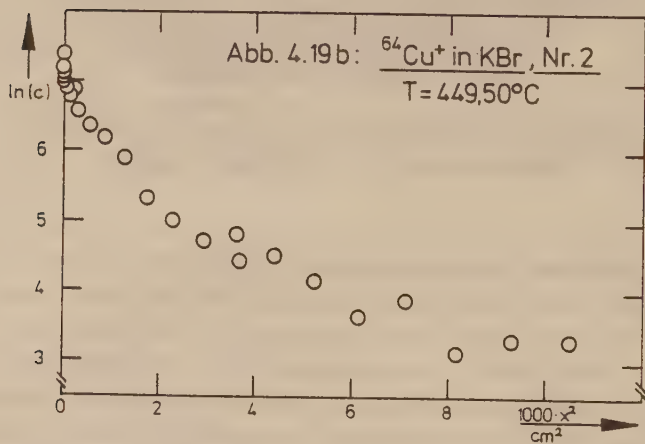
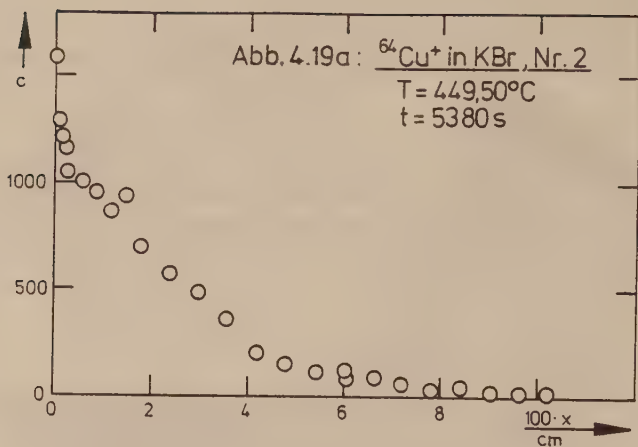
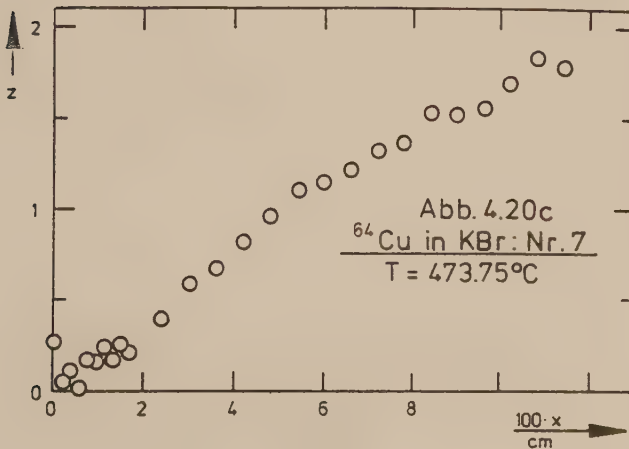
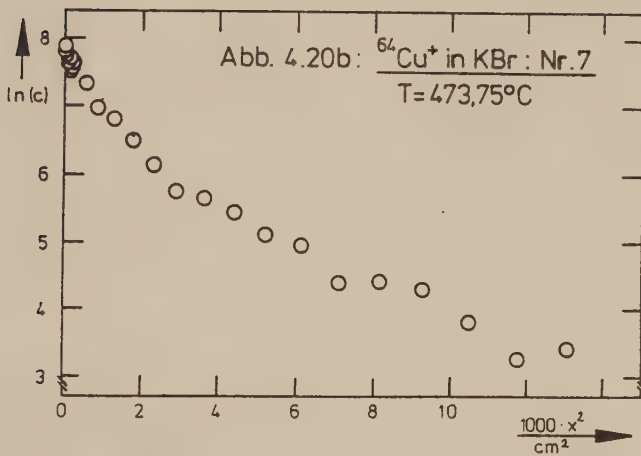
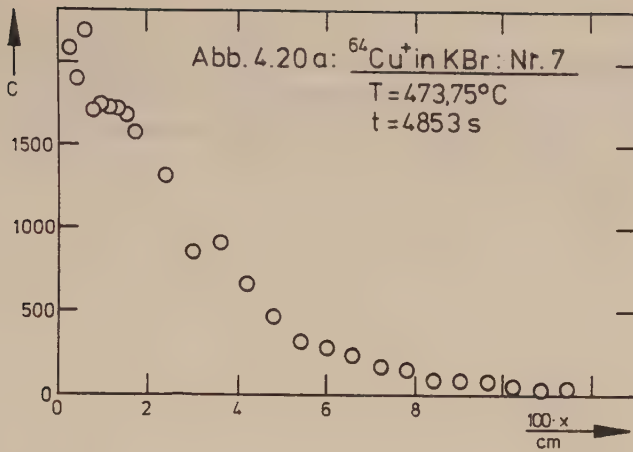


Abb. 4.18: Diffusionsprofil mit Korngrenzendiffusion
Korngrenze parallel zur Hauptdiffusionsrichtung

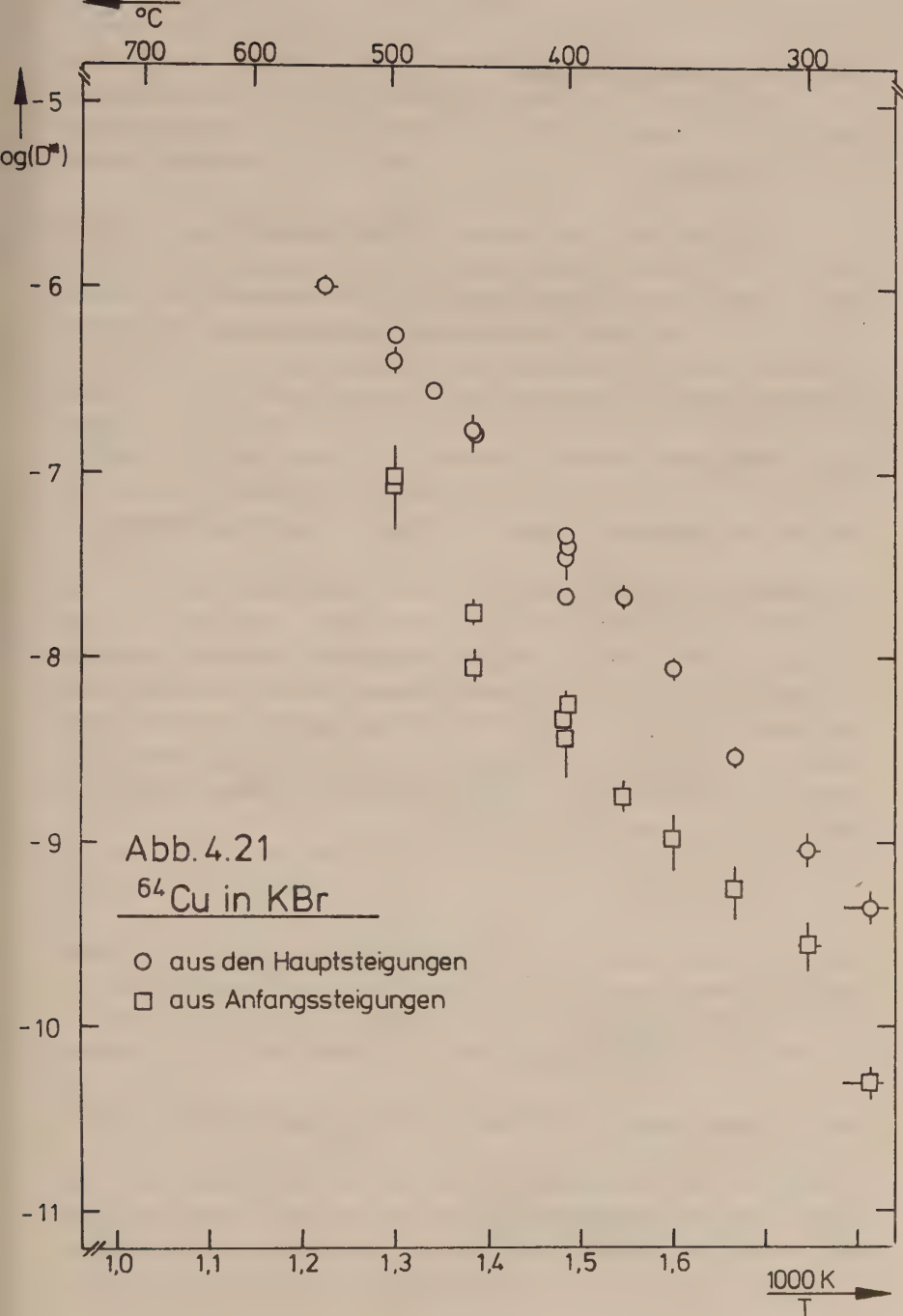
den. Ein Phänomen dieser Messungen zeigt sich in Abb. 4.19c. Die ersten Werte der Gauß-Auftragung liegen nicht auf der Geraden, die durch die restlichen Werte gebildet wird. Dies kommt bei etwa 70% aller Messungen vor. Der Grund ist, daß beim Einspannen des Kristalls in das Mikrotom eine exakte Positionierung des Kristalls zum Schneidewerkzeug nur schwer zu bewerkstelligen war. Die Folge war, daß die ersten Schnitte jeweils verworfen wurden, da sie nicht die gesamte Kristallgrundfläche erfassten. Die Anzahl der verworfenen Schnitte lag zwischen 3 und 20, im Mittel waren es um die 10. Je weniger Schnitte verworfen werden mußten, desto ausgeprägter zeigte sich dieser oben erwähnte abweichende Teil des Profils. In der Messung Nr. 2 (Abb.4.19) wurden 5 Schnitte verworfen, in Messung Nr. 7 waren es 14 Schnitte.

Gemessen wurde in einem Temperaturbereich von 277.75°C bis 544.00°C . Die Temperzeiten beliefen sich zwischen 5588 s bei 544.00°C und auf 92640 s bei 277.75°C .





In Abbildung 4.21 sind die ermittelten Diffusionskoeffizienten dargestellt. Die oben erwähnten Anfangssteigungen wurden ebenfalls berücksichtigt, wobei dieselbe Auswertemethode benutzt wurde. Eine Interpretation dieser Ergebnisse findet sich in Kap. 6.0.0.



5.0.0. Leitfähigkeitsmessung

5.1.0. Grundlagen

In Ionenkristallen, an die ein elektrisches Feld angelegt ist, kann Ladungstransport durch die Wanderung von Anionen und Kationen stattfinden. Der mögliche Transport freier Elektronen sei für diese Überlegungen ausgeschlossen. Somit besteht die jeweils gemessene Leitfähigkeit aus den beiden Teil-Leitfähigkeiten der Anionen und Kationen:

$$5.01 \quad \sigma_{\text{ges}} = \sigma_M + \sigma_X$$

Die Teilleitfähigkeit einer Ionensorte j wird angegeben mit:

$$5.02 \quad \sigma_j = \frac{N_j q_j^2 l_j^2}{6 k T} \cdot \nu_j$$

Hierbei ist l_j die mittlere Sprungweite des Teilchens, q_j seine Ladung, N_j die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit und ν_j seine Sprungfrequenz. Da jeder Sprung eines Ions auch einem Fehlstellensprung entspricht, kann man anstelle von ν_j auch die Sprungfrequenz der Fehlstelle ν_f setzen, für die gilt:

$$5.03 \quad \nu_j = x_f \cdot \nu_f$$

x_f gibt die Konzentration der Gitterfehler als Molbruch an. Setzt man Gl. 5.03 in Gl. 5.02 ein, erhält man:

$$5.04 \quad \sigma_j = \frac{N_j q_j^2 l_j^2}{6 k T} x_f \nu_f$$

Die Sprungfrequenz eines Teilchens kann mit folgendem Ansatz wiedergegeben werden:

$$5.05 \quad \nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m^\circ}{k \cdot T}\right)$$

Hierbei ist Δg_m^0 die Gibb'ssche Energie für einen Sprungprozess. Man kann annehmen, daß der Entropieanteil temperaturunabhängig ist. Faßt man alle temperaturunabhängigen Größen zusammen, erhält man:

$$5.06 \quad \sigma_j = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_m^0}{k \cdot T}\right)$$

Somit ist die jeweilige Teilleitfähigkeit eine Funktion der Temperatur und der Konzentration an Gitterfehlern.

Häufig zeigt sich, daß die Teilleitfähigkeit eines Iones wesentlich kleiner als die des entsprechenden Partners ist. In diesem Fall ist dieser Leitfähigkeitsanteil vernachlässigbar, so daß die Gesamtleitfähigkeit durch die schnellere Ionensorte bestimmt wird.

Die Fehlstellenkonzentration wird durch Eigen- und Fremdfehlstellen gebildet. Die Konzentration an Eigenfehlstellen ist abhängig von der Temperatur, die der Fremdfehlstellen nicht. Somit ergeben sich unterschiedliche Gleichungen für die jeweiligen Bereiche. Setzt man für die Fehlstellenkonzentrationen

$$5.07 \quad x_f = \exp\left(\frac{\Delta s^0}{2 \cdot k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_s^0}{2 \cdot k \cdot T}\right) = A' \exp\left(-\frac{\Delta h_s^0}{2 \cdot k \cdot T}\right)$$

in Gl. 5.06 ein und zieht T auf die linke Seite der Gleichung, so erhält man:

$$5.08 \quad \sigma_j \cdot T = A'' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_m^0}{k \cdot T}\right) \cdot c$$

Berücksichtigt man die Fremdfehlordnung, deren Konzentration unabhängig von der Temperatur und konstant ist, erhält man:

$$5.09 \quad \sigma_j \cdot T = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_m^0}{k \cdot T} - \frac{\Delta h_s^0}{2}\right)$$

Man kann durch eine logarithmische Auftragung der gemessenen Leitfähigkeit $\sigma \cdot T$ gegen $1/T$ die Enthalpien der beiden Fehlordnungsbereiche bestimmen. Entsprechend erhält man Werte für die Schwellenenthalpie Δh_m^0 und die Schottky-Fehl-

ordnungsenergie Δh_s^0 . Mißt man die Leitfähigkeit eines Stoffes, so geschieht dies, indem man den spezifischen Widerstand bestimmt. Dieser ist abhängig von der Geometrie der Probe. Es wird ein Geometriefaktor berücksichtigt, der das Verhältnis der Probendicke zur Grundfläche angibt. Die Gleichung für die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit aus dem gemessenen Widerstand lautet:

$$5.10 \quad \sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \cdot [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}] = G \cdot f [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

Es ist R den Widerstand, l die Dicke der Proben (= Elektrodenabstand) und A die Probengrundfläche. G ist der Kehrwert des Widerstandes, der sogenannte Leitwert und f der Geometriefaktor l/A . Diesen genau zu kennen, ist also notwendig für eine Auswertung der Messungen. Deshalb müssen die Proben einfache geometrische Körper sein, etwa ein zylindrischer Preßkörper oder ein Quader.

5.2.0. Der Versuchsaufbau

Die Apparatur besteht aus der Meßbrücke, der eigentlichen Meßzelle und einer Vakuumapparatur. In Abb. 5.1 ist ein Schema des Aufbaus dargestellt. Es wurde eine automatische Meßbrücke vom Typ Wayne Kerr B 905 verwendet. Mit ihr standen vier verschiedene, feste Meßfrequenzen von 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz und 3 kHz mit einer maximalen Schwankung von 0.01% zur Verfügung. Die Zeit zur Bestimmung eines Meßpunktes liegt unter 1 Sekunde. Der Widerstand kann bis $10 \text{ M}\Omega$ mit 0.05%iger und bis $100 \text{ M}\Omega$ mit 0.5%iger Genauigkeit bestimmt werden.

Bei den Messungen von mit CuBr dotiertem KBr zeigte sich, daß in der üblichen, offenen Anordnung das CuBr sehr schnell fast vollständig aus Preßkörpern hinausdiffundierte. Aus diesem Grunde wurden dotierte Einkristalle zu weiteren Messungen verwendet. Außerdem wurde eine Meßzelle konstruiert, die dem Verlust von Dotierungsmaterial entgegenwirken sollte. In Abb 5.2 ist diese Zelle dargestellt. Sie besteht aus zwei Quarzroh-

ren, die ineinander geschoben einen Wandabstand von 0.1 mm haben. In oberen Enden beider Teile werden jeweils 1 cm lange Quarzkapillaren eingeschmolzen. Die aufeinanderstoßenden Flächen der Kapillaren werden vorher plangeschliffen. Durch die Kapillaren werden die Zuleitungen der beiden Platinelektroden geführt. Die kreisförmigen Elektroden sind aus 1mm starkem Platinblech gefertigt. Der Durchmesser ist so gewählt, daß sie bündig in das Außenrohr passen und sich noch leicht bewegen lassen. Die Zuleitung der oberen Elektrode wird außen hinabgeführt, die der unteren Elektrode durch das Innenrohr. An der Seite des Außenteils ist ein kleines Quarzrohr zur Aufnahme des Thermoelementes so angebracht, so daß dessen Spitze genau bis zur Höhe der Probe reicht. Außerdem befinden sich am Außenteil noch drei Quarzhaken, an denen Andruckfedern eingehakt werden können.

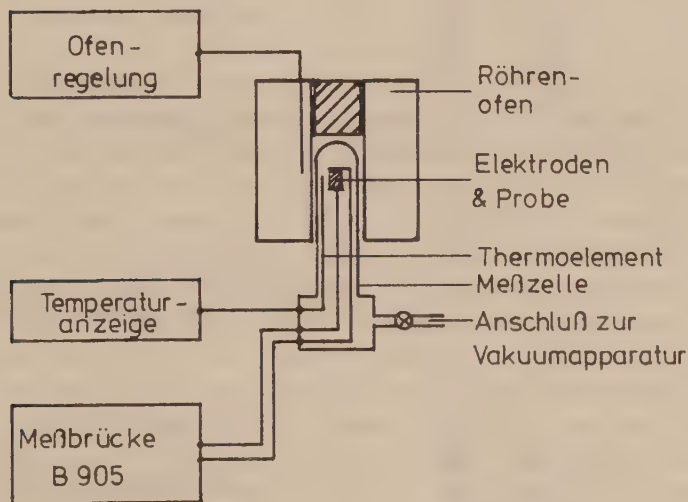


Abb. 5.1: Experimenteller Aufbau (schematisch)

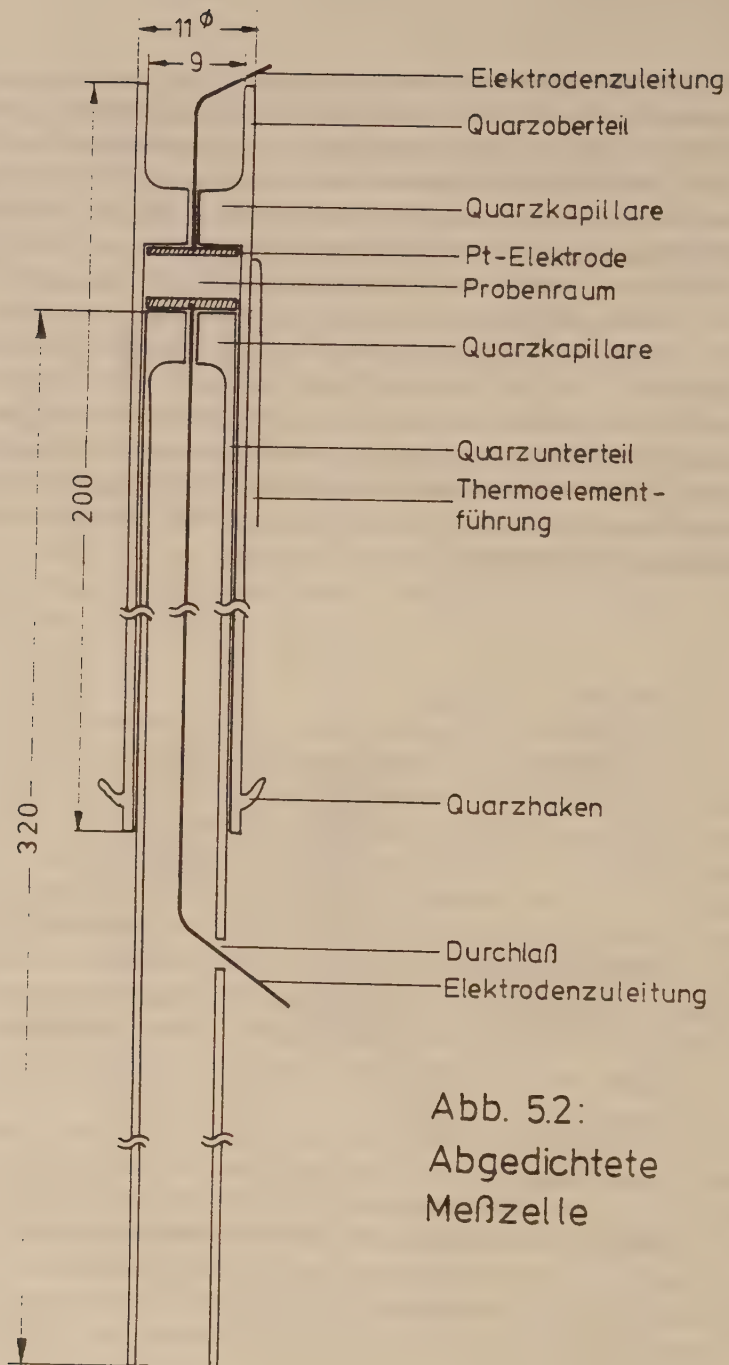


Abb. 5.2:
Abgedichtete
Meßzelle

Diese Apparatur wird in ein Messingunterteil gesetzt, das über die notwendigen Leitungsdurchführungen verfügt und über einen Flansch mit der Vakuumapparatur verbunden werden kann. Auf dieses Unterteil kann eine Quarzabdeckung gesetzt werden. Dazwischen liegt ein Dichtungsring. Die Abdeckung wird mit Verschlußbügeln an dem Unterteil befestigt.

Die gesamte Apparatur kann entweder durch eine Diffusionspumpe oder eine normale Vakuumpumpe evakuiert werden. Über denselben Anschluß kann als Inertgas Stickstoff oder Helium eingefüllt werden. Über die Quarzabdeckung wird ein vorgeheizter Ofen geschoben. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem elektronischen Steuergerät.

5.3.0. Experimentelle Durchführung

5.3.1. Probenpräparation

In allen Fällen erfolgte die Messung an Einkristallen, die nach der Kyropoulos-Methode gezogen wurden. Aus dem Kristallrohling werden senkrecht zur Zugachse Kristallscheiben gespalten. Dies geschieht mit einem Skalpell und einem Hammer. Besonders wird darauf geachtet, daß die Scheiben möglichst dünn sind. Von diesen Scheiben werden die Ränder entfernt, bis Quadrate mit einer ungefähren Kantenlänge von 1.2 cm übrig bleiben. Nun werden die Maße und das Gewicht dieser Scheibe bestimmt. Anschließend besprüht man beide Seiten der Scheibe mit einem Graphit-Lack-Spray und läßt sie trocknen. Sowohl die beiden Grundflächen als auch die Kanten sollten mit dieser Schicht bedeckt sein. So kann man die Scheibe in einem Kunststoffröhrchen aufbewahren, da der Graphitlack den Zutritt von Luft und Verunreinigungen zur Probe unterbindet. Um die Kristallscheibe zur Messung vorzubereiten, braucht man nur noch die vier Kanten mit einem Skalpell zu entfernen.

5.3.2. Probeneinbau

Die Quarzteile der Meßzelle werden vor dem Einbau der Probe mit einem alkalischen Reiniger gesäubert, dann mit destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank getrocknet. Die Platinelektroden werden in Salpetersäure gereinigt. Das Messingunterteil wird mit Aceton ausgespült. Anschließend wird die Meßzelle zusammengebaut und über Nacht bei 500°C im Vakuum ausgeheizt.

Die Meßprobe wird auf die Elektrode des Innenteils gelegt. Dann schiebt man das Außenteil darüber und befestigt es mit den Andruckfedern. Die Elektrodenleitungen werden zu den passenden Durchführungen des Messinunterteils geführt. Das Thermoelement schiebt man in die Halterung und befestigt es mit einem Drahtstück am Außenteil. Insgesamt zeigte sich, daß der Probeneinbau unproblematisch verlief. In keiner der durchgeführten Messungen kam es durch die Messzelle zu Störungen.

5.3.3. Messablauf

Nach dem Einbau der Probe wird die Zelle evakuiert. Anschließend wird sie mit hochreinem Stickstoff dreimal gespült. Danach füllt man die Zelle mit etwa 200 torr Stickstoff. Selbst bei hohen Meßtemperaturen wird in der Zelle so der Außendruck nicht überschritten. Es soll einerseits das Eindringen von Luft behindert und andererseits die Sublimation von Probensubstanz unterdrückt werden.

Nachdem das Ventil zur Zelle geschlossen ist, schiebt man den vorgeheizten Ofen über das Oberteil der Meßzelle. Die Probe sollte sich etwa in der Mitte des Ofens befinden. Ein Tempern der Probe entfällt, da durch den Graphitspray ein ungestörter Kontakt hervorgerufen wird. Während aller Messungen konnte niemals die Sublimation von Kristallmaterial beobachtet werden. Lediglich ein Teil des Graphitmaterials, wahrscheinlich die Lackbasis, setzte sich weiter unten in der Apparatur ab.

Der Leitwert der Probe wird jeweils nach Erreichen der Temperaturkonstanz gemessen. Dies war je nach Größe der Temperaturänderung nach 10 bis 25 Minuten der Fall. Es werden jeweils der Leitwert und die Kapazität aufgezeichnet, wobei die benutzte Meßbrücke ein Höchstmaß an Präzision ergab.

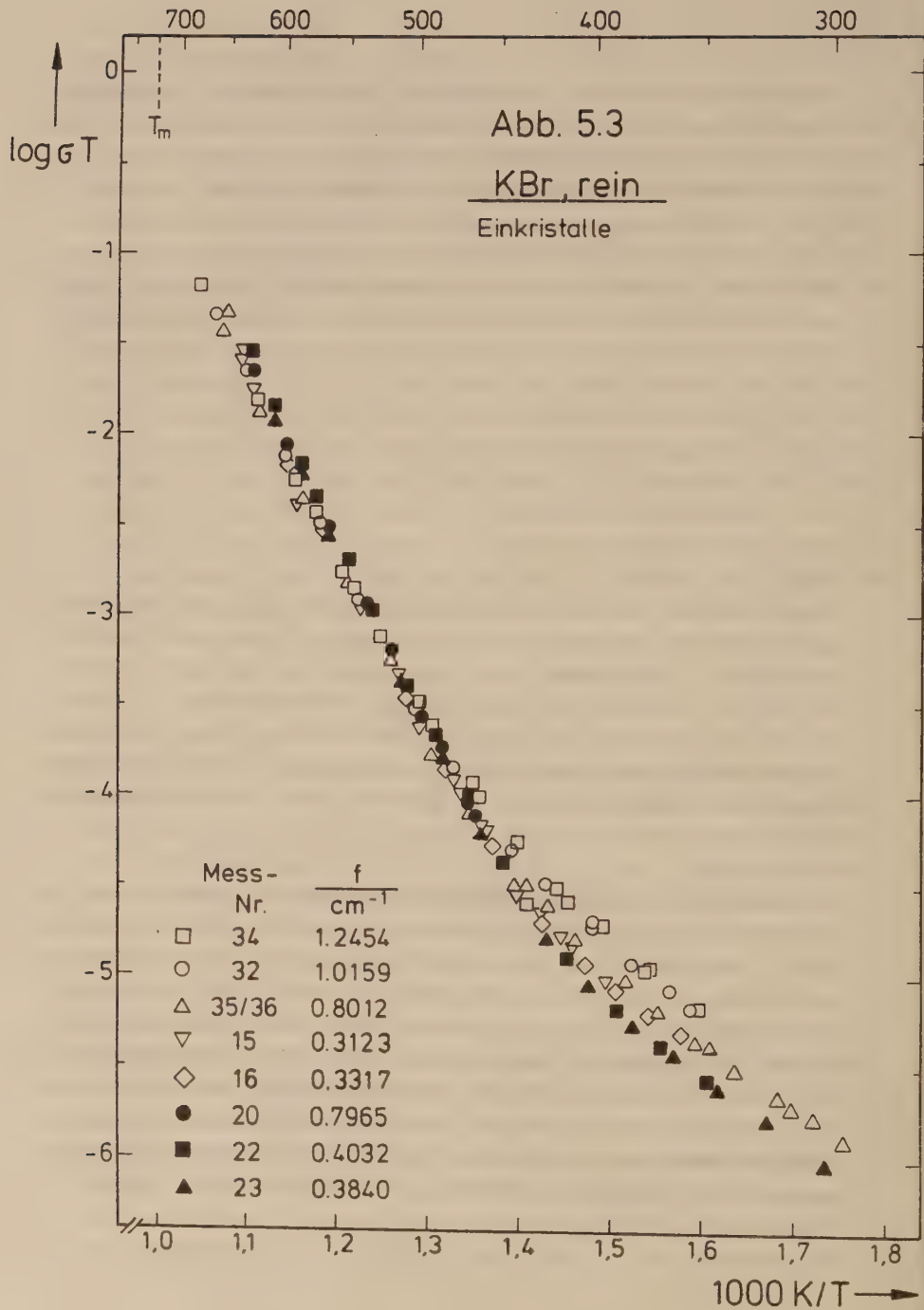
Nach Abschluß der Messungen wird der Ofen entfernt. Nachdem die Zelle abgekühlt ist, entnimmt man die Probe und überprüft, ob sich die Geometrie verändert hat. Dann wird die Probe unter Luftausschluß bis zur möglichen Analyse aufbewahrt.

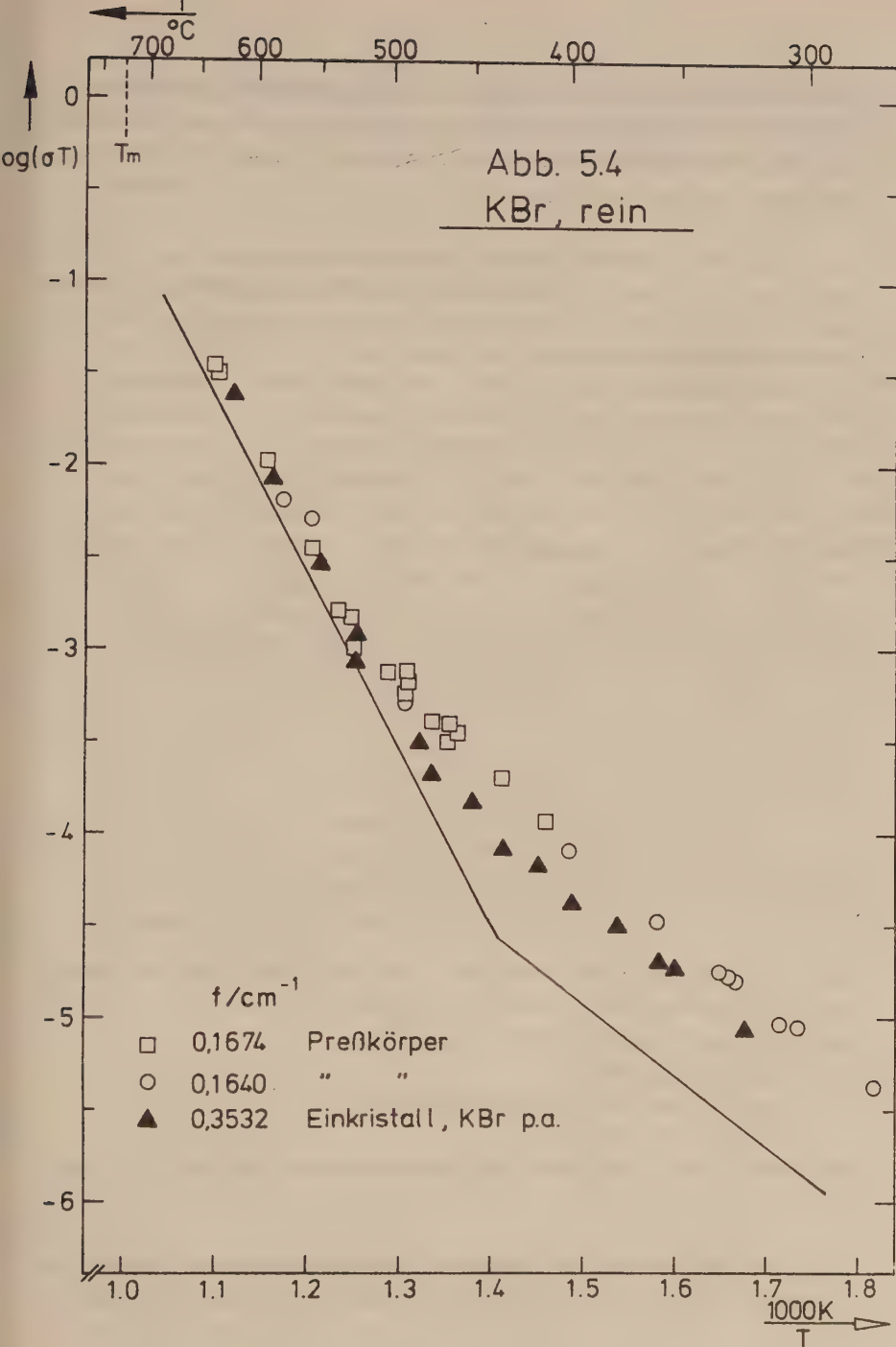
5.4.0. Meßergebnisse

5.4.1. Reine Proben

Die Messungen am reinen Kaliumbromid erwiesen sich als unproblematisch. Es wurden sowohl Messungen an Preßkörpern und Einkristallen vorgenommen. Die Einkristalle wurden aus hochreinem KBr, in einem Fall aus weniger reinem Material (p.a., Merck) hergestellt. In Abb. 5.3 sind die Werte der Messungen an hochreinen KBr-Einkristallen aufgetragen. Lediglich im Bereich der Fremdfehlordnung weisen sie eine leichte Abweichung voneinander auf.

In Abb. 5.4 sind weitere Meßergebnisse an Preßkörpern und an einem Kristall geringerer Reinheit dargestellt. Es zeigt sich, daß Preßkörper im Bereich der Fremdfehlordnung eine um den Faktor 10 höhere Leitfähigkeit aufweisen als entsprechende Einkristalle, obwohl als Ausgangssubstanz ebenfalls hochreines KBr verwendet wurde. Während des Preßvorganges scheint die Substanz von den Wänden des Preßwerkzeugs Metallionen abzulösen, die im Preßkörper eine erhöhte Konzentration an Fremdfehlstellen hervorrufen. Aus diesen Gründen wurde nicht weiter an Preßkörpern gemessen.





Die Leitfähigkeit des Kristalls geringerer Reinheit weicht im Fremdfehlordnungsbereich etwa um einen Faktor 5 von den Werten der hochreinen Substanz ab. Dies ist durch die erhöhte Konzentration an Fremdionen zu erklären.

Im folgenden sind die ermittelten Aktivierungsenergien der in den Abb. 5.3 und 5.4 angegebenen Messungen aufgeführt. Nach den Gleichungen 5.11 und 5.12 ist im Eigenfehlordnungsbereich die Aktivierungsenergie proportional zu

$$\Delta h_m^o + \Delta h_s^o / 2 .$$

Im Fremdfehlordnungsbereich ist sie proportional zu

$$\Delta h_m^o .$$

Mess- nr.	E_a / eV		$f \cdot \text{cm}$	Probe
	Eigen- fehlordnung	Fremd- fehlordnung		
4	1.78+0.07	0.97+0.07	0.1674	Preßkörper
15	2.05+0.02	1.24+0.11	0.3123	Kristall, suprapur
16	2.06+0.02	0.77+0.04	0.3317	" "
20	1.88+0.01	1.09+0.09	0.7965	" "
22	2.09+0.02	0.91+0.06	0.4032	" "
23	2.08+0.01	0.79+0.01	0.3840	" "
32	1.96+0.03	0.96+0.03	1.0159	" "
34	2.00+0.02	0.89+0.02	1.2454	" "
35/36	1.95+0.03	0.90+0.04	0.8012	" "
69	2.05+0.03	0.77+0.03	0.3532	Kristall, p.a.

Bestimmt man aus allen Messungen, die an hochreinem KBr durchgeführt wurden, die mittlere Aktivierungsenergie, so ergibt sich ein Wert von $E_a = 2.01 \pm 0.04$ eV. Mit

$$\Delta h_m^o = 0.93 \pm 0.05 \text{ eV}$$

läßt sich daraus die Bildungsenthalpie der Fehlstellen zu

$$\Delta h_s^o = 2.16 \pm 0.05 \text{ eV}$$

bestimmen. Ein Vergleich mit Literaturdaten erfolgt im Kapitel 6.

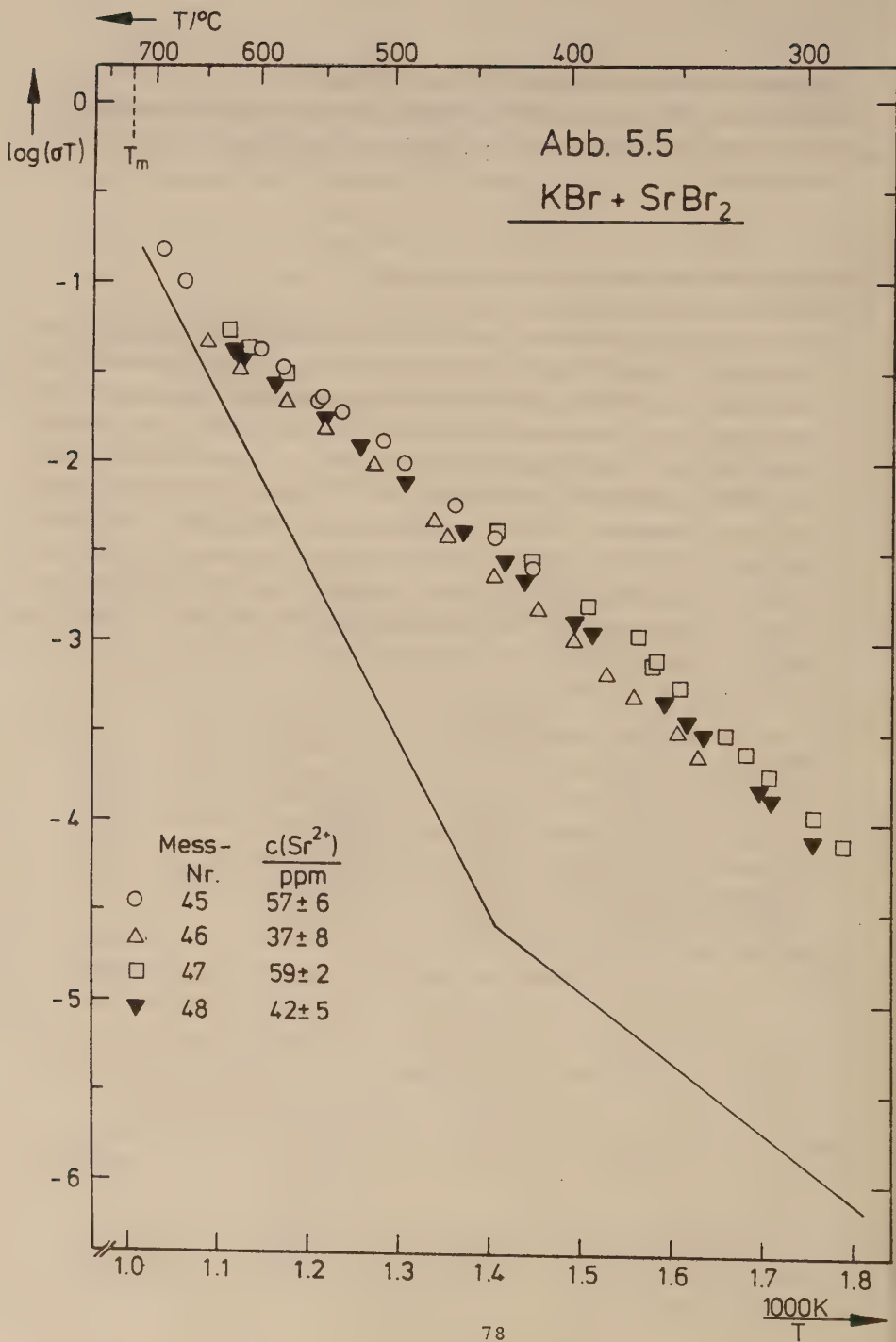
Die Leitfähigkeiten im Fremdfehlordnungsbereich unterscheiden sich selbst bei ähnlichen Proben etwas voneinander. Für die

späteren Betrachtungen wird als Standard die Messung Nr. 35/36 gewählt, weil diese Messung im Fremdfehlordnungsbereich in etwa dem Mittelwert der dort gemessenen Leitfähigkeiten entspricht.

5.4.2. Dotierung mit Strontiumbromid

Um aus anderen Messungen durch die Lage des Fremdfehlordnungsbereiches etwas über die Konzentration an Fremdfehlstellen aussagen zu können, muß ein Standard gemessen werden, der als Dotierung je Atom eine Fehlstelle erzeugt. Dies geht besonders gut mit den Erdalkalihalogeniden. In diesem Falle wurde das SrBr_2 gewählt. Es wurde ein Kristall gezogen, wobei in der Schmelze eine Konzentration von 212 ppm SrBr_2 vorlag. Es wurden Proben aus verschiedenen Schichten des Kristalls entnommen. Diese wurden gemessen und anschließend mittels AAS analysiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 5.5 dargestellt. In folgender Tabelle sind die Werte dieser Proben aufgezeigt:

Mess- nr.	Δh_h^0 eV	f * cm	c(SrBr_2) ppm
45	0.87 ± 0.01	0.5247	57 ± 6
46	0.88 ± 0.01	0.5027	37 ± 8
47	0.87 ± 0.02	0.2912	59 ± 2
48	0.85 ± 0.01	0.2012	42 ± 5



4.5.3. Dotierung mit Kupferbromid

Die Dotierung von KBr-Einkristallen erfolgt nicht in der Schmelze, da das CuBr an der Luft leicht zu CuO und Cu₂O oxidiert. Stattdessen werden Einkristallquader zusammen mit einer abgewogenen Menge an CuBr in eine Quarzampulle eingeschmolzen. Die Ampulle ist mit einer Einschnürung versehen, so daß die beiden Substanzen getrennt voneinander liegen (Abb. 5.6).

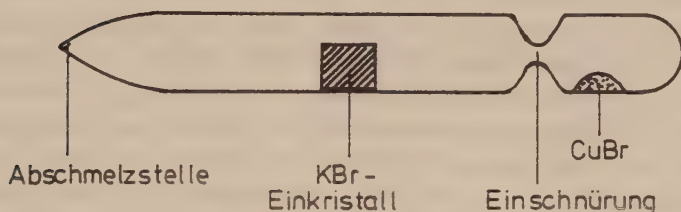


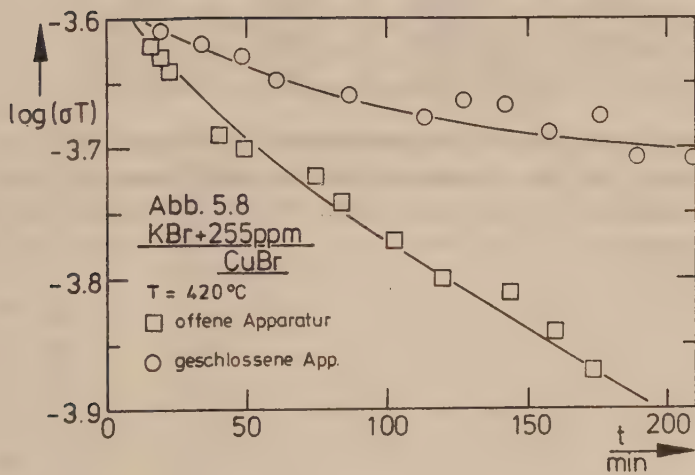
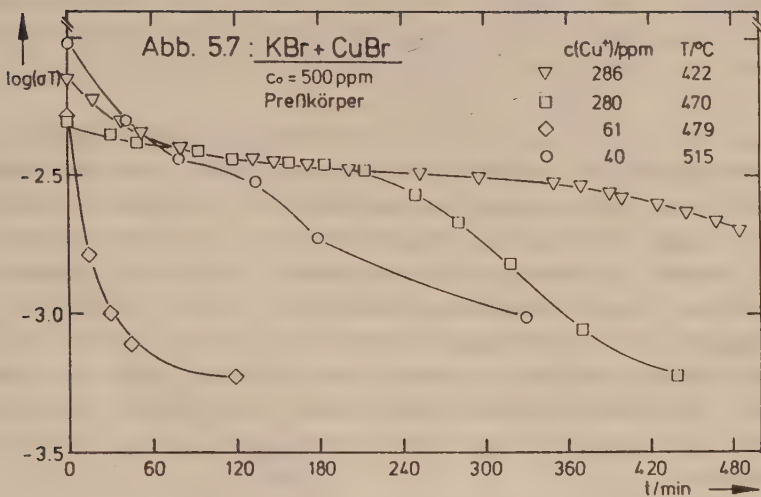
Abb. 5.6: Dotierungsampulle

Nun schiebt man die Ampulle in einen Röhrenofen, so daß die Kristalle an der heißesten Stelle liegen. Die Temperatur wird so zu wählen, daß das CuBr zumindest geschmolzen ist. So geht das CuBr langsam in die Gasphase über und diffundiert abhängig vom Partialdruck in die Kristalle hinein. Die Dotierungen wurden bei einer mittleren Temperatur von 565°C mit einer Temperzeit von 6 bis 7 Tagen durchgeführt. Im ersten Versuch wurde eine Menge von 3000 ppm CuBr, bezogen auf das Gesamtgewicht hinzugefügter KBr-Kristalle, in die Ampulle eingewogen. Im zweiten Versuch waren es 290 ppm. Am Ende der Temperzeit werden die Ampullen direkt aus dem Ofen geholt. Die schnelle Abkühlung soll verhindern, daß das CuBr wieder aus den Kristallen hinausdiffundiert.

In beiden Fällen waren die Kristalle direkt nach der Entfernung des Ofens vollständig klar. Während der Abkühlung trübte sich der Kristall mit der hohen Dotierungskonzentration ein. Er nahm eine leicht milchige Färbung an. Der Kristall mit der niedrigen Konzentration an CuBr blieb jedoch klar. Beide Kristalle wurden in den Ampullen aufbewahrt. Diese dotierten Kristalle ließen sich besser spalten als reine KBr-Kristalle. Die Spaltflächen waren plan und wiesen keine sichtbaren Veränderungen auf.

In früheren Messungen an Presskörpern (Dürkopf, 1985) zeigte es sich, daß das Kupferbromid innerhalb kurzer Zeit fast vollständig aus den Meßproben hindusdiffundierte. Diese Messungen wurden an dotierten KBr-Presskörpern in der damals noch verwendeten offenen Apparatur ausgeführt. Einer der Gründe war die vor den eigentlichen Messungen erforderlichen Temperzeiten um einen guten Elektrodenkontakt der Proben zu erhalten. In diese Richtung wurden ebenfalls einige Versuche mit Presskörpern durchgeführt. Allerdings konnte durch die Kontaktierung mit Graphit-Spray auf die vorherige Temperung verzichtet werden. Die Presskörper waren mit 500 ppm CuBr dotiert. Die Messungen wurden jeweils bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit ausgeführt. Abb. 5.7 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Auch hier zeigte sich, daß innerhalb kurzer Zeit ein großer Teil des eingewogenen CuBr aus den Presskörpern verschwand. Es konnte beobachtet werden, daß die Geschwindigkeit der Abnahme des CuBr sich mit steigender Temperatur erhöht.

Aus diesem Grunde wurde die Meßzelle in der beschriebenen Weise modifiziert. Anhand zweier Messungen an CuBr-dotierten KBr-Einkristallen wurde die Veränderung durch die neue Zelle überprüft (Abb. 5.8). In diesem Falle wurden jedoch schon dotierte Einkristalle mit Graphit-Lack-Beschichtung verwendet. Eine Messung erfolgte in der üblichen, offenen Apparatur, die andere in der neuen Zelle. Man kann eine deutliche Verzögerung der Abnahme der Leitfähigkeit gegenüber der alten Zelle beobachten. Bei einer Dotierung von 255 ppm CuBr ist in der neuen Zelle bei 420°C und innerhalb von 200 Minuten eine Ver-

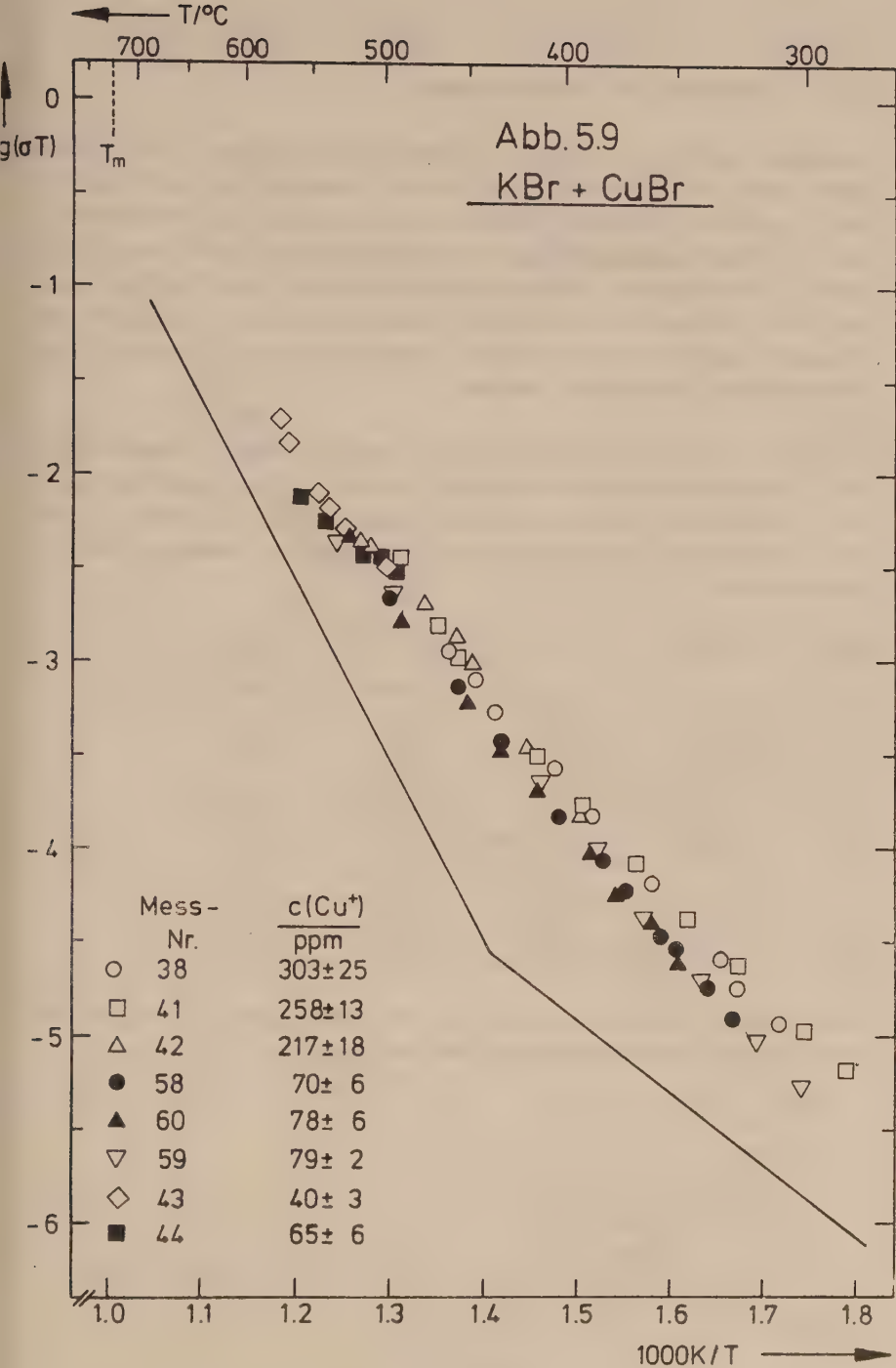


ringerung des $\log(\sigma T)$ von -3.60 auf -3.67 zu beobachten. In der alten Zelle nimmt dieser Wert bei gleicher Temperatur und Zeit von -3.60 auf -3.92 ab.

Auch das Meßverfahren wurde diesem Erfahrungen angepaßt. Die Meßtemperaturen wurden nicht zu hoch gewählt und die Meßzeit wurde auf maximal drei Stunden begrenzt. Nahm man Temperaturänderungen in kleinen Schritten vor, so konnten etwa 18 bis 20 Punkte je Messung erhalten werden. In Abb 5.9 sind die Ergebnisse dieser Meßreihen dargestellt. Dabei zeigt sich eine signifikante Abweichung von der reinen Probe. In der folgenden Tabelle sind die Parameter der einzelnen Meßreihen angegeben. Die Fehlstellenkonzentrationen wurde anhand der durchgeführten Messungen an mit SrBr_2 dotiertem KBr abgeschätzt.

Mess- nr.	Δh_m^o eV	f * cm	c(CuBr) ppm	c(V_M') ppm
38	1.15+0.02	0.7272	303+25	7.5
41	0.98+0.03	0.5709	258+13	7.0
42	1.25+0.06	0.7344	217+18	6.5
58	1.24+0.01	0.8773	70+6	4.5
59	1.25+0.03	0.6450	79+2	5.0
60	0.97+0.08	0.6956	78+6	4.0

Es zeigt sich, daß die Konzentration an Fehlstellen nicht proportional zu der Konzentration an Kupfer-Ionen im KBr ist. Eine genauere Betrachtung dieser Ergebnisse erfolgt im nächsten Kapitel.



5.4.4. Dotierung mit Lithiumbromid

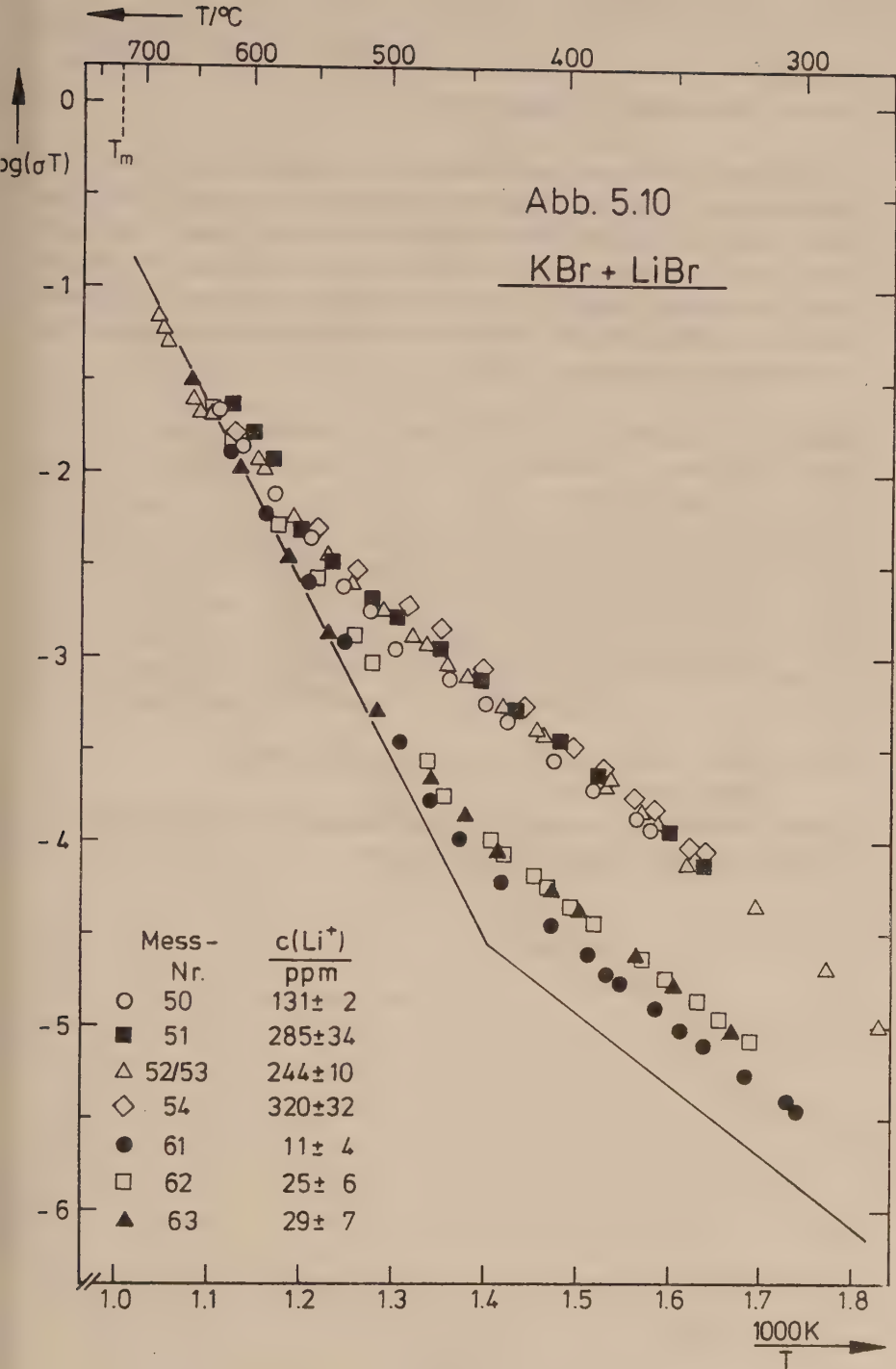
Gemessen wurde an Proben aus zwei Einkristallen, die durch etwa 5000 und 1000 ppm LiBr in der Schmelze dotiert waren. Die Messungen verliefen ohne Probleme. Bei einer Testmessung wurde keine Entweichen von Dotierungsmaterial aus dem Kristall festgestellt. Diese wurde in gleicher Weise ausgeführt wie die Messungen an mit CuBr dotiertem KBr. Innerhalb von 2 Stunden konnte bei konstanter Temperatur keine Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet werden.

In Abb. 5.10 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Die angegebenen Konzentrationen an LiBr sind die durch AAS-Analyse gefundenen Werte. In der folgenden Tabelle finden sich die jeweiligen Parameter und die geschätzten Fehlstellenkonzentrationen:

Mess-nr.	Δh_m^0 eV	f * cm	c(LiBr) ppm	c(V _M ⁺) ppm
50	0.80±0.01	0.4512	131±2	8.1
51	0.83±0.01	0.1676	285±34	11.0
52	0.82±0.02	0.3681	244±10	9.3
53	0.84±0.03	0.3681	244±10	9.3
54	0.91±0.03	0.6290	320±32	11.7
61	0.77±0.02	0.6956	11±4	0.9
62	0.79±0.01	0.4201	25±6	1.3
63	0.82±0.02	0.4118	29±7	1.4

Aus einigen Messungen konnten noch Aktivierungsenergien für den Eigenfehlordnungsbereich bestimmt werden:

Mess-nr.	E _a eV
61	1.73±0.03
62	1.62±0.05
63	1.90±0.04



5.4.5. Dotierung mit Silberbromid

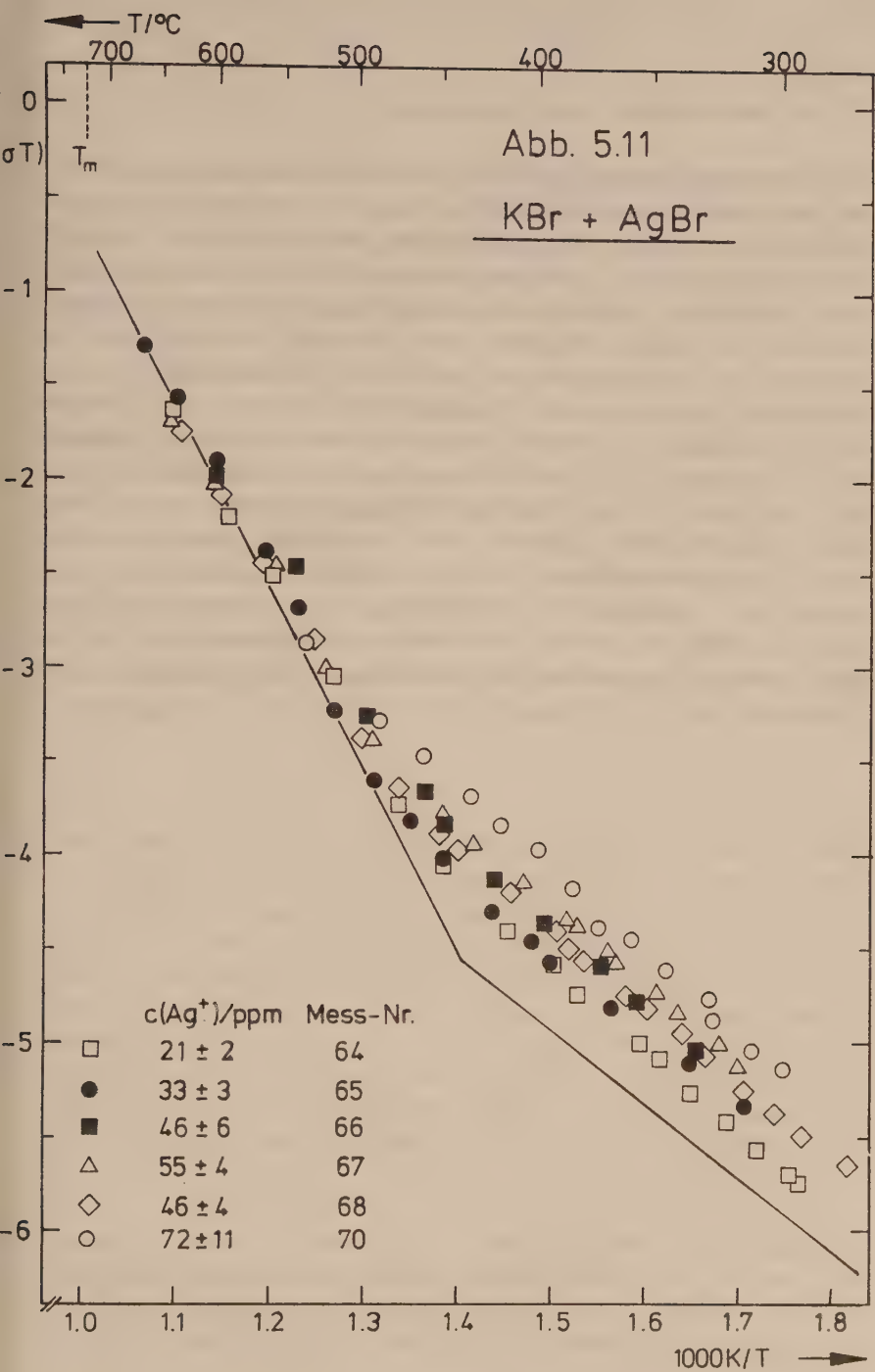
Es wurden Messungen an Proben aus zwei dotierten Kristallen vorgenommen. Die Einwaagekonzentrationen lagen bei 860 und 2000 ppm. Bei einer Überprüfung zeigte sich keine Verringerung der Dotierungssubstanz während einer Messung. In Abbildung 5.11 sind diese Messungen dargestellt. In der folgenden Tabelle finden sich die Parameter einschließlich der geschätzten Fehlstellenkonzentrationen:

Mess- nr.	E_a/eV		$f \cdot \text{cm}$	$c(\text{LiBr})$ ppm	$c(V_M')$ ppm
	Eigen-	Fremd- fehlordnung			
65	1.70 ± 0.10	0.91 ± 0.01	0.2478	33 ± 3	0.5
66	1.69 ± 0.07	0.86 ± 0.01	0.2126	46 ± 6	1.0
67	1.81 ± 0.04	0.87 ± 0.02	0.3058	55 ± 4	2.0
68	1.63 ± 0.11	0.86 ± 0.04	0.2637	46 ± 4	1.0
64	2.05 ± 0.03	0.77 ± 0.03	0.3532	21 ± 2	0.5
70	-	0.87 ± 0.02	0.3682	72 ± 11	3.1

Die mittlere Schottky-Schwellenenthalpie beträgt:

$$\Delta h_m^0 = 0.86 \pm 0.03 \text{ eV}$$

Diese Ergebnisse werden im Zusammenhang mit anderen Daten im nächsten Kapitel ausführlich behandelt.



5.4.6. Abschließende Bemerkungen

Im allgemeinen scheint sich bei der gewählten Dotierungsmethode aufgrund der geringen Verteilungskoeffizienten fast immer weniger als 10% der Einwaage in der Schmelze in den Kristall eingebaut zu haben. Außerdem erwies sich das Problem der Analyse als recht schwierig. Die jeweiligen Massen der gemessenen Proben lagen zwischen 0.02 und 0.1g. Deshalb war es schwer, für eine AAS-Analyse genügend Analysenlösung mit hinreichender Konzentration herzustellen. In fast allen Fällen mußte am Rande der unteren Nachweisgrenze gearbeitet werden. Dies erschwerte eine exakte Auswertung der Analysenergebnisse. Es wurde mit dem Eichzusatzverfahren gearbeitet. Um Fehler auszuschließen, wurden die Ergebnisse sowohl mittels eines Computerprogramms, als auch grafisch ausgewertet. Aufgrund der geringen Probenmenge konnten unsichere Analysen nicht wiederholt werden. Die jeweiligen Fehlergrenzen befinden sich bei den Konzentrationsangaben in den Abbildungen und Tabellen.

6.0.0. Vergleich und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden Ergebnisse verschiedener Meßverfahren miteinander verglichen. Dabei werden sowohl Kernresonanz- als auch Tracermeßergebnisse in die Form von Leitfähigkeitsdaten gebracht. Sprungfrequenzen aus Kernresonanzmessungen werden folgendermaßen umgerechnet:

$$6.01 \quad \sigma_j \cdot T = \frac{e^2 \cdot v}{3 \cdot k \cdot a_0}$$

Hierbei ist

v : Sprungfrequenz des Teilchens
aus Kernresonanzmessungen

e : Elementarladung

k : Boltzmannkonstante

a_0 : Gitterkonstante des KBr

Um Tracerdiffusionskoeffizienten umzurechnen, verwendet man folgende Gleichung mit D als Diffusionskoeffizient:

$$6.02 \quad \sigma_j \cdot T = \frac{4 \cdot D \cdot e^2}{k \cdot a_0^3}$$

Beim Vergleich dieser umgerechneten Daten mit echten Leitfähigkeitsdaten gibt es ein Problem. Vergleicht man Ergebnisse der Messungen an der Matrixsubstanz miteinander, so ist dies ohne weiteres möglich. Vergleicht man jedoch Tracer- und KMR-Ergebnisse an dotierten Substanzen mit Leitfähigkeitsmessungen an gleichen Dotierungen und reinen Substanzen, so scheinen sich die Werte der umgerechneten Daten auf den Molenbruch 1 an Dotierungssubstanz beziehen. Entsprechend sind solche Daten lediglich virtueller Natur und an sich ungeeignet, mit entsprechenden Leitfähigkeitsmessungen verglichen zu werden.

Trotzdem wurden solche Daten in die Diagramme aufgenommen. Anhand der Unterschiede dieser Leitfähigkeiten zu der der reinen Substanz kann man recht gut abschätzen, wie groß die Leitfähigkeitserhöhung durch schnellere Fremdionen sein kann.

6.1.0. Reine Proben

In Abb. 6.1 sind wesentliche Literaturdaten zusammen mit den eigenen Ergebnissen aus Kap. 5.4.1. aufgetragen. Während sich im Eigenfehlordnungsbereich eine gute Übereinstimmung mit den Daten anderer Autoren zeigt, treten im Fremdfehlordnungsbereich leichte Unterschiede auf. Die Gründe hierfür sind die unterschiedlichen Konzentrationen an Verunreinigungen in der Matrix. Diese werden ebenso wie in dotierten Kristallen durch von 1 verschiedene Verteilungskoeffizienten verursacht. Die beobachteten Unterschiede werden schon durch sehr geringe Konzentrationsschwankungen an Fremdsubstanz verursacht. Im Falle der beobachteten Schwankungen liegen diese bei weniger als 0.1 ppm zusätzlicher Fehlstellen. Die Werte für die zonenge-reinigte Substanz liegen dagegen wesentlich niedriger.

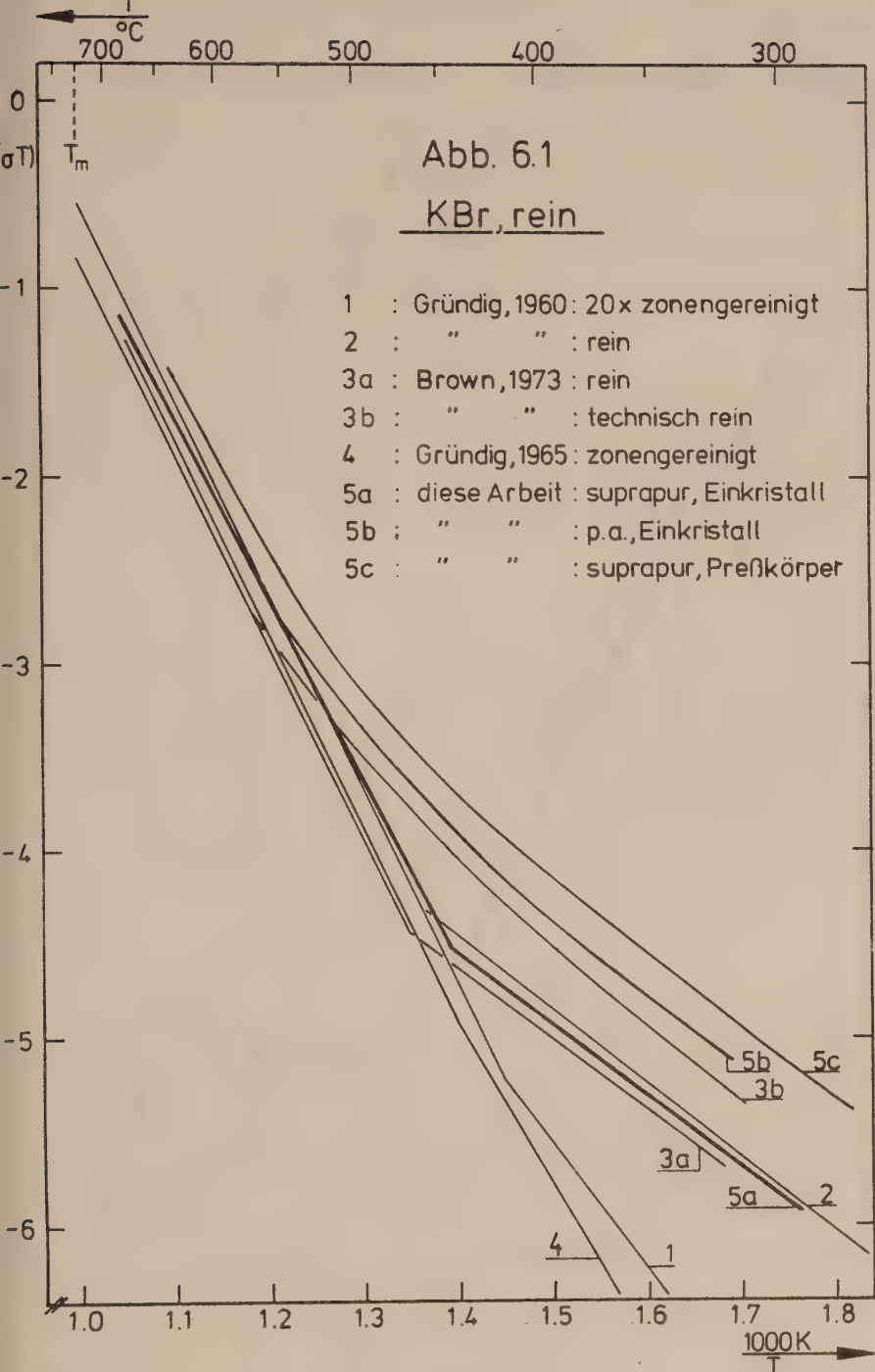
Aus den angegebenen Literaturstellen und den eigenen Messungen wurden Werte bestimmt für Δh_m^o und Δh_s^o . Im folgenden sind einige Ergebnisse aufgeführt.

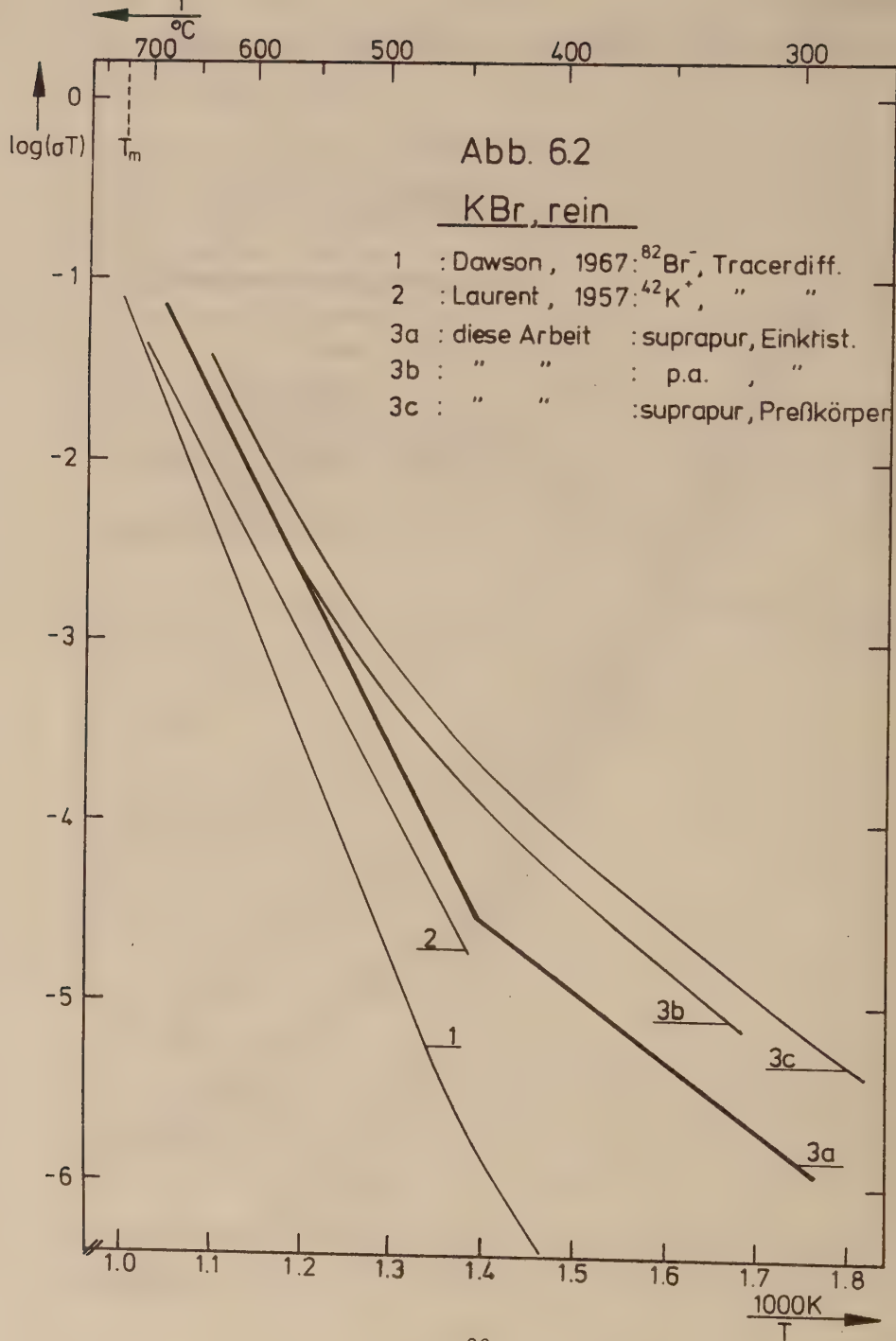
Quelle	Δh_m^o eV	Δh_s^o eV
diese Arbeit	0.90	2.22
Gründig, 1960	0.77	2.48
Chandra, 1971	0.65	2.53
Brown, 1973	0.66	2.33
Barr *	0.67	2.37

* : angegeben in (Chandra, 1971)

Im allgemeinen lassen sich Leitfähigkeitsmessungen an reinen KBr-Einkristallen gut reproduzieren. Lediglich im Bereich der Fremdfehlordnung können schon geringe Konzentrationsschwankungen an Fremdsubstanzen zu sichtlichen Änderungen der Schwellenenthalpie für den Sprung der Kationenleerstelle führen.

Eine wichtige Annahme zur Bestimmung von Δh_m^o und Δh_s^o der Kationenfehlordnung ist die Vernachlässigbar-





keit der Teilleitfähigkeit der Anionen. In Abb. 6.2 sind die Ergebnisse von Tracermessungen zur Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit von Brom- (Dawson, 1967) und Kalium-Ionen (Laurent, 1957) in KBr mit aufgetragen. Tatsächlich ist die Teilleitfähigkeit des Brom-Ions je nach Temperatur um einen Faktor 7 bis 15 geringer ist. Demnach ist die verwendete Vereinfachung zur Bestimmung von Δh_m^o und Δh_s^o durchaus zulässig.

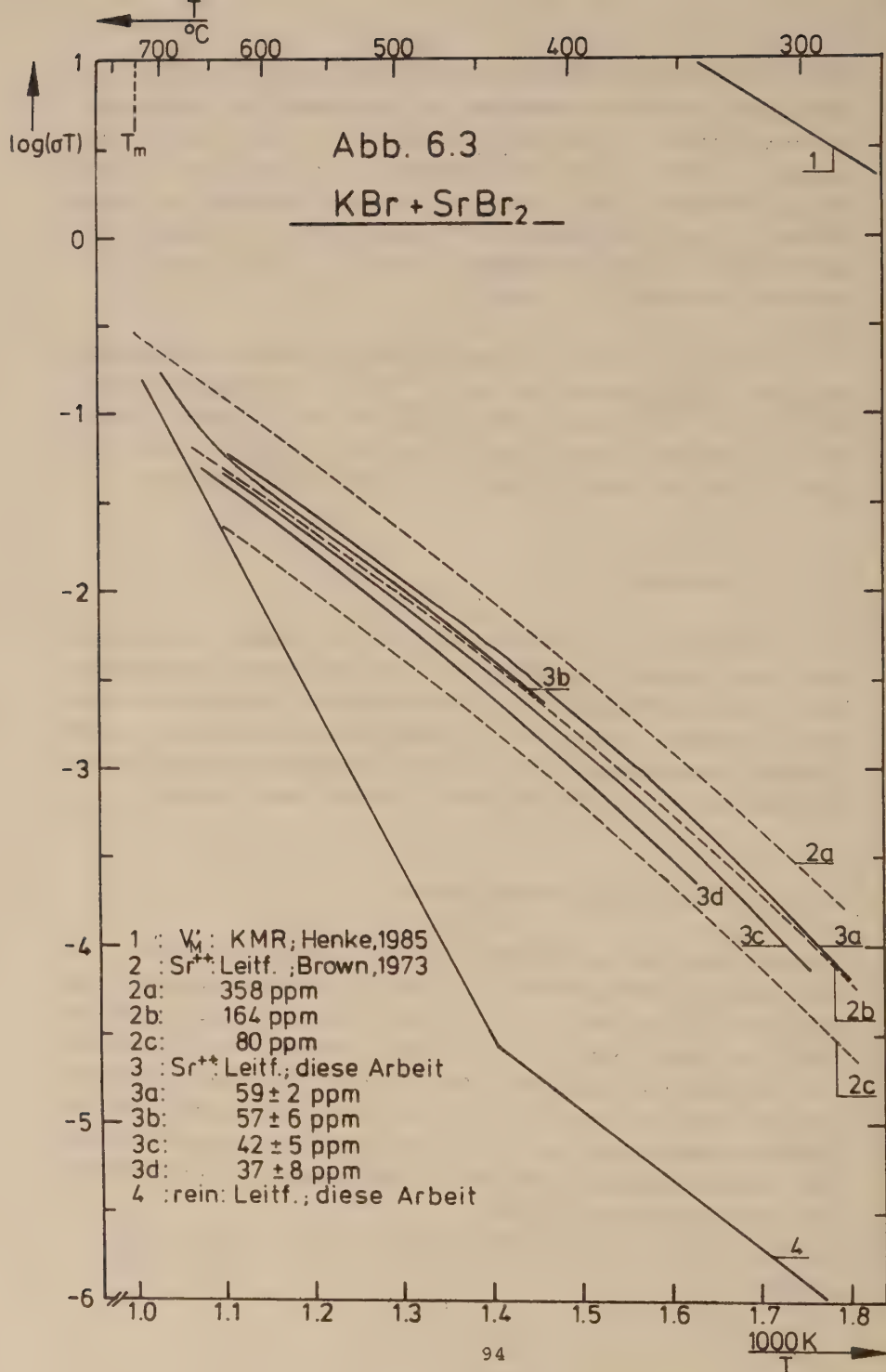
Die Schottky-Fehlordnungsenthalpie wurde mehrfach theoretisch berechnet. Repräsentative Werte für Δh_s^o liegen zwischen 2.12 eV (Schulze, 1972) und 2.42 eV (Boswara, 1972). Der in dieser Arbeit ermittelte Wert ($\Delta h_s^o = 2.22$ eV) liegt recht gut innerhalb der bisher angegebenen Grenzen.

6.1.1. Diskussion

Die Ergebnisse der Messungen an reinen Proben entsprechen dem, was sich aus Literaturdaten erwarten läßt. Ein Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Geometriefaktor konnte nicht beobachtet werden. Lediglich im Eigenfehlordnungsbereich treten leichte Schwankungen auf, die mit geringen Konzentrationschwankungen der Verunreinigungen erklärt werden können.

6.2.0. Dotierung mit Strontiumbromid

Kaliumbromid mit Strontiumbromid ist in anderen Arbeiten sowohl durch Leitfähigkeits- als auch Kernresonanzmessungen untersucht worden (Abb. 6.3). Bei den Kernresonanzmessungen an SrBr_2 -dotiertem KBr (Henke, 1985) wurden die entstandenen Fehlstellen beobachtet. Dies geschah in einem Temperaturbereich von 200 bis 320°C. Die Aktivierungsenergie für diesen Sprungprozess wurde mit (0.67 ± 0.04) eV ermittelt. Gegenüber den Matrixionen liegt die Sprungfrequenz dieser Fehlstellen um einen Faktor 10^7 höher.



Zum Vergleich wurden Wechselstrommessungen an SrBr_2 -dotiertem KBr herangezogen (Brown, 1971). Es wurden Messungen an drei Konzentrationen ausgeführt. Dabei fanden sich folgenden Fehlstellen-Sprungenthalpien:

$c(\text{SrBr}_2)/\text{ppm}$	$\Delta h_m^0/\text{eV}$
80	0.80 ± 0.01
164	0.83 ± 0.01
385	0.84 ± 0.01

Im weiteren wird angenommen, daß die Sr^{2+} -Konzentration der der Fremdfehlstellen entspricht, da für jede überschüssige Ladung eines Teilchens eine Fehlstelle entsteht (siehe Gl. 2.10). So ist es dann möglich, aufgrund dieser Daten auf Fehlstellenkonzentrationen anderer Meßergebnisse zu schließen.

Es zeigte sich, daß die Meßergebnisse an mit SrBr_2 dotiertem KBr nicht mit den Werten der Literatur übereinstimmen. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Fehlstellenkonzentration ist wesentlich größer, als aus Literaturdaten zu schließen war. Dies bedeutet, daß eine geringere Konzentration an Fremdfehlstellen die Leitfähigkeit stärker als erwartet erhöhte. Gegenüber der zitierten Messung ist sie um den Faktor 5 größer. Rechnet man die Konzentrationen mit der durch Kernresonanzmessungen ermittelten Geschwindigkeit der Fehlstellen um, so zeigt sich, daß die berechnete Leitfähigkeit mit den eigenen Messungen besser übereinstimmen als mit den Literaturdaten. Aus diesen Gründen wurde für die Betrachtung der weiteren Messungen die eigenen Messwerte an mit SrBr_2 dotiertem KBr zur Bestimmung von Fehlstellenkonzentrationen anderer Dotierungen herangezogen. Assoziations-effekte wurden im Rahmen dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

6.2.1. Diskussion

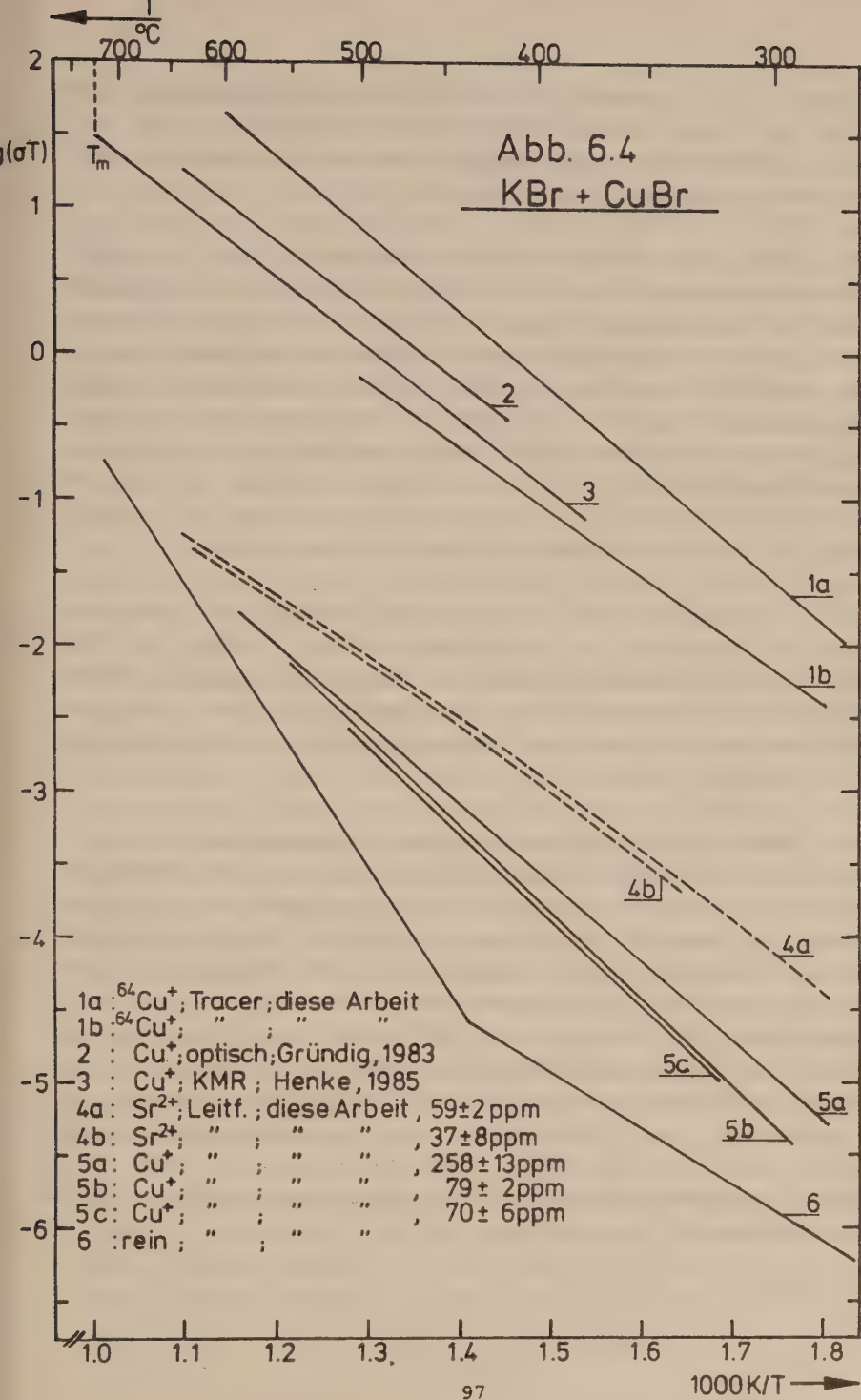
Die Messungen an mit SrBr_2 dotiertem KBr ergaben gegenüber den Literaturdaten im Verhältnis zur Konzentration der Dotierung höhere Leitfähigkeiten. Dies kann nur mit dem Verfahren der Messung und der verwendeten Meßbrücke erklärt werden. Vergleicht man diese Daten mit den Messergebnissen aus Kernresonanzmessungen an mit SrBr_2 dotiertem KBr , stellt man eine bessere Übereinstimmung mit den eigenen Werten fest. Aus diesem Grunde und weil alle anderen Messungen an der gleichen Apparatur nach dem selben Verfahren ausgeführt wurden, wurden diese Messungen als Standard zur Bestimmung von Fehlstellenkonzentrationen gewählt. Bestimmt man deren Konzentrationen nach den Literaturdaten, ergäben sich in etwa verdoppelte Werte.

6.3.0. Dotierung mit Kupferbromid

Messungen des Transportes von Kupfer-Ionen in Kaliumbromid sind schon anhand verschiedener Verfahren durchgeführt worden. In Abb. 6.4 sind diese in Werten von $\log (\sigma T)$ gegen $1/T$ zusammen mit den eigenen Meßwerten aufgetragen. Auffällig dabei ist, daß es zwischen den Ergebnissen verschiedener Meßverfahren relativ große Unterschiede existieren.

Die Kernresonanzmessungen (Henke, 1985) wurden in dem Temperaturbereich von 350 bis 700°C vorgenommen. Diese Meßergebnisse ergeben eine Aktivierungsenergie von 0.99 ± 0.06 eV. Die Cu^+ -Ionen bewegen sich etwa 10000 mal schneller als die Matrixionen.

Eine weitere Messung der Diffusion von Cu^+ in KBr erfolgte durch ein photometrisches Verfahren (Gründig, 1983). Hierbei wurden in einen Kaliumbromid-Einkristall durch eingebaute O_2^- -Ionen Farbzentren erzeugt. Dieser Kristall wurde in eine CuBr -Atmosphäre gebracht und die Verringerung der Färbung durch eindiffundierendes CuBr photometrisch be-



stimmt. Die in dieser Messung Aktivierungsenergie liegt bei 1.00 eV. Laut diesen Meßergebnissen diffundiert das Cu^+ -Ion in KBr-Einkristallen zweimal schneller als nach den KMR-Messungen erwartet werden konnte.

Vergleicht man diese beiden Messungen nun mit den Tracerdiffusions-Messungen, so stellt man fest, daß die Ergebnisse, die aus den Anfangssteigungen (Kap.4.5.0.) der Diffusionsprofile bestimmt wurden, gut mit denen der Kernresonanz übereinstimmen. Die Aktivierungsenergie aus den Tracerdiffusionsuntersuchungen liegt bei 1.02 ± 0.07 eV. Die Ergebnisse der Hauptsteigungen (siehe Abb. 4.21) jedoch ergeben eine Aktivierungsenergie von 1.19 ± 0.03 eV. Außerdem ist das Cu^+ -Ion bei 400°C etwa 8 mal und bei 500°C etwa 11 mal schneller als nach Kernresonanzmessungen zu erwarten war.

Aus Kernresonanz-Breitlinienmessungen an mit CuBr dotiertem KBr im Vergleich zu Dotierungen mit SrBr_2 kann man folgern, daß auf keinen Fall mehr als 10% des vorhandenen Kupferbromids im Zwischengitter sein kann. Durch CuBr gebildete Fehlstellen konnten in der Kernresonanz nicht beobachtet werden (Borgelt, 1984).

Die Messung der Leitfähigkeit von CuBr-dotiertem KBr sollte erweisen, wieviel Kupfer in das Zwischengitter abwandert. Dies kann über die zusätzliche Fehlstellenkonzentration festgestellt werden, da jedes Cu^+ -Ion, das in das Zwischengitter springt, eine Fehlstelle im Gitter hinterläßt. Vergleicht man diese Messungen mit den Werten, die am Sr^{2+} -dotiertem KBr erhalten wurden (Abb. 6.4), so zeigt sich, daß sich nur ein geringer Teil des Kupfers im Zwischengitter aufhält. Diese Konzentration scheint jedoch abhängig von der Temperatur zu sein. Bei 400°C sind etwa 3 bis 5%, bei 500° etwa 10% des Kupfers im Zwischengitter. Dies gilt auch unter Berücksichtigung der Leitfähigkeitserhöhung durch das Cu^+ -Ion.

6.3.1. Diskussion

Dotiert man KBr mit CuBr, so scheint sich ein geringer Prozentsatz des Kupfers im Zwischengitter aufzuhalten. Für diese Annahme gibt es folgende Gründe. Während der Tracerdiffusionsmessungen sind Diffusionsprofile beobachtet worden, die deutlich in zwei Bereiche zerfallen. Der erste Bereich ist ein Bereich geringer Diffusionsgeschwindigkeit aber hoher Konzentration des Tracers. Der zweite Bereich entspricht einer Diffusionsgeschwindigkeit, die etwa um einen Faktor 10 größer ist, als die im ersten Bereich gemessene. Gleichzeitig liegen in diesem Bereich jedoch eine sehr geringe Konzentration des Tracers vor (Kap. 4.5.0). Trägt man die Diffusionskoeffizienten beider Steigungen in Arrheniusform auf, so stellt man fest, daß die Steigungen der beiden erhaltenen Geraden unterschiedlich sind. Die Aktivierungsenergie liegt im ersten Bereich liegt bei $1.02 \pm 0.07 \text{ eV}$ und im zweiten Bereich bei $1.19 \pm 0.03 \text{ eV}$.

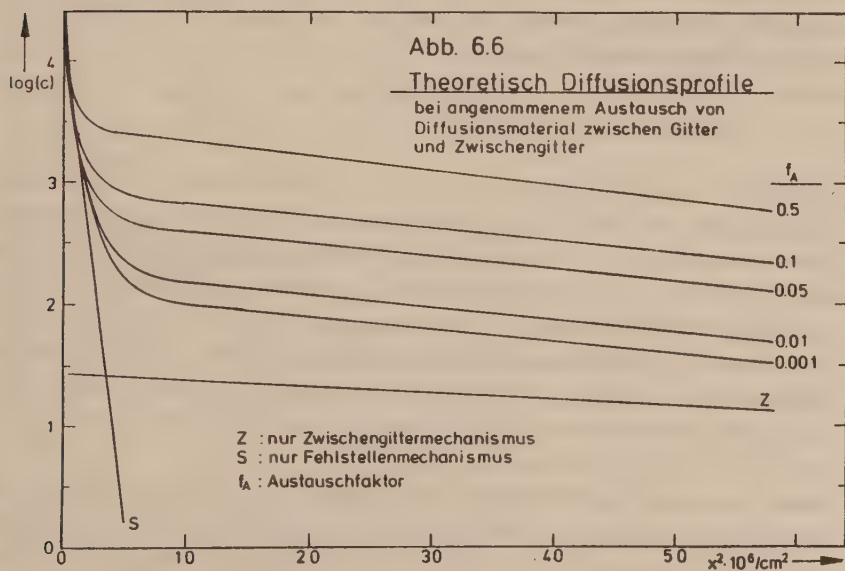
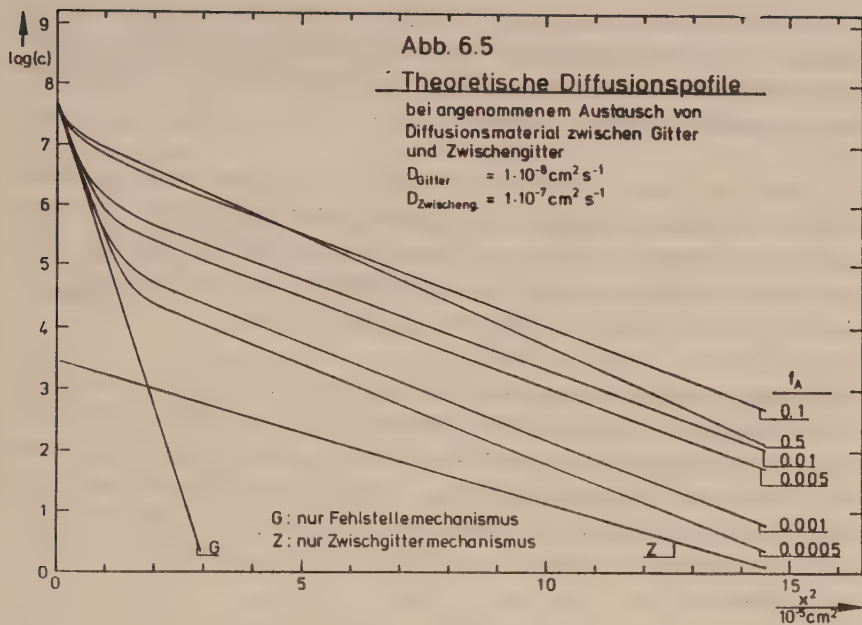
Die Diffusionskoeffizienten aus der Anfangssteigung stimmen gut mit den Ergebnissen aus Kernresonanzmessungen überein (Henke, 1985). Dies gilt auch für die Aktivierungsenergie (Kap. 6.3.0). Daraus läßt sich schließen, daß es sich im Falle der Anfangssteigung um denselben Mechanismus handelt, wie er in der Kernresonanz beobachtet wurde. Es wurde vermutet, daß der zweite Bereich des Diffusionsprofils durch Zwischengitterdiffusion verursacht wird. Leitfähigkeitsmessungen zeigten, daß das Kupfer tatsächlich zusätzliche Fehlstellen erzeugt. Die Konzentration dieser Fehlstellen steigt außerdem mit der Temperatur. Die Möglichkeit, daß eventuell vorhandene Kupfer(II)-Ionen diese Fehlstellen verursachen, ist nicht wahrscheinlich, da das $\text{CuBr}-\text{CuBr}_2$ -Gleichgewicht bei den Meßtemperaturen ganz auf der Seite des Cu^+ liegt (Kap. 4.3.2) (Bramhoff, 1984).

Somit kann es sich bei dem Diffusionsmechanismus von Kupferionen in KBr nur um eine Kombination zweier Mechanismen handeln. Um festzustellen, wie solche Diffusionsprofile theoretisch aussehen, wurden Simulationsrechnungen durchgeführt.

Hierzu wurde ein Programm entwickelt. Es bildet zwei eindimensionale Speicherfelder, welche jeweils das Gitter und Zwischengitter darstellen sollen. Jede Zelle in einem dieser Felder hält die Konzentration des Diffusionsmaterials in einer bestimmten Eindringtiefe fest. Ausgehend von einer Anfangsverteilung im Kristall wird nun die Diffusion beobachtet. Als Diffusionsgleichung wurde hier Gl. 4.21 verwendet. In jedem Durchlauf, der jeweils einem bestimmten Zeitintervall entspricht, wird mit der Konzentration in jeder Zelle ein Diffusionsprofil berechnet und die jeweiligen Konzentrationen in den entsprechenden Speichern abgelegt. Am Ende eines jeden Durchlaufes wird der beabsichtigte Austausch zwischen Gitter und Zwischengitter ausgeführt und dann die jeweilige Konzentration angezeigt.

Die Austauschrate f_A wird hier definiert als der Prozentsatz einer vorhandenen Konzentration im Gitter oder Zwischengitter, der nach jedem Teilschritt der Simulation in das andere Gitter überwechselt. Ein Wert von 0.5 bedeutet, daß 50% des vorhandenen Materials ausgetauscht wird. In den Abb. 6.5 und 6.6 sind einige Ergebnisse dieser Rechnungen dargestellt. Es wurde der Logarithmus der Konzentration des diffundierenden Materials gegen das Quadrat der Eindringtiefe für verschiedene Austauschraten aufgetragen. Es sind Rechnungen für hohe und niedrige Konzentrationen vorgenommen worden, wobei sowohl Diffusionsprofile für verschiedene Austauschraten als auch die Profile der isolierten Gitter- und Zwischengitterdiffusion zum Vergleich aufgetragen wurden.

In Abb. 6.5 sind die Profile für hohe Tracer-Konzentrationen dargestellt. Es zeigt sich, daß zu Beginn des Profils eine Steigung auftritt, die der der isolierten Gitterdiffusion nahekommmt. Der größte Teil dieser Profile ist jedoch durch Zwischengitterdiffusion bestimmt. Allerdings ist die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit durch den Austauschprozess verringert, d.h., die Steigungen werden größer. Bei niedrigen Austauschraten laufen diese Endsteigungen etwa parallel zueinander. Es zeigt sich jedoch, daß bei höheren f_A diese



Steigung immer mehr einem Mittelwert aus den Steigungen der Gitter- und Zwischengitterdiffusion nahekammt. Welchen Anteil der jeweilige Mechanismus dann hat, hängt von der entsprechenden Austauschrate ab.

In Abb. 6.6 sind dieselben Rechnungen für niedrigere Konzentrationen aufgezeichnet. Im wesentlichen gilt hier das oben gesagte ebenfalls, jedoch zeigt sich, daß bei höhere Austauschraten eine nur geringe Veränderung der Endsteigung gegenüber den Werten für geringere Raten zeigt.

Aus den Simulationsrechnungen in Kap. 6.3.0 kann gefolgert werden, daß sich in den gemessenen Diffusionsprofilen tatsächlich zwei Mechanismen überlagern, wobei der langsamere von den Cu^+ -Ionen bevorzugt wird. Entsprechend ist der zweite Teil des Profils durch einen 10 mal schnelleren Mechanismus bestimmt, über den sich jedoch nur sehr wenige Teilchen bewegen.

Bereits früher wurde ein Modell vorgeschlagen, um Diffusionskoeffizienten bei Austausch zwischen zwei Mechanismen zu erklären (Schäfer, 1982). In ihm ist der gemessenen Diffusionskoeffizient definiert als:

$$6.03 \quad D_T = v D_i + (1-v) D_g$$

Hierbei sind D_g und D_i die jeweiligen Diffusionskoeffizienten des Gitter- und Zwischengittermechanismus und v ist der Anteil der Cu-Ionen im Zwischengitter. Dieses Modell gilt unter der Annahme, daß es zu einem sehr schnellen Austausch zwischen Gitter und Zwischengitter kommt. Im Falle dieser Messungen scheint der Austausch zwischen diesen beiden Mechanismen jedoch recht gering zu sein, da tatsächlich zwei getrennte Bereiche der Diffusion beobachtet werden konnten.

Aus Kernresonanzmessungen ist bekannt, daß es eine Grenze für die Löslichkeit von CuBr in KBr gibt (Henke, 1985). Sie liegt bei 400°C um 1000 ppm. Im Rahmen dieser Messungen wurde

diese Grenze jedoch nie erreicht. Auch kann aufgrund der Leitfähigkeitsmessungen keine Löslichkeitsgrenze für das Kupfer im Zwischengitter festgestellt werden, da bei verschiedenen Dotierungskonzentrationen kein entsprechendes Verhalten beobachtet wurde.

Da für beide verwendeten Messverfahren das Dotierungs- bzw. Tracermaterial jeweils von der Oberfläche des Kristalls her eingedrungen ist, bestehen zwei Möglichkeiten, nach denen das Cu^+ -Ion in das Zwischengitter gelangt sein kann. Einerseits kann dies über den bereits besprochenen Austauschprozess zwischen zwei Diffusionsmechanismen geschehen. Andererseits kann jedoch auch der Einbau nur an der Oberfläche stattgefunden haben, was einer Austauschrate von 0 entspricht. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Konzentration des Kupfers im Zwischengitter ist es jedoch wahrscheinlich, daß das Cu^+ -Ion durch einen Austauschprozess ins Zwischengitter gelangt ist. Die hohe Geschwindigkeit des Cu^+ -Ions im Gitter, die ja etwa 10000 mal schneller ist als die der Wirtskationen, kann mit folgenden Überlegungen erklärt werden (Henke, 1985). Demnach springt das Cu^+ -Ion kurzzeitig ins Zwischengitter, wobei die dabei erzeugte Fehlstelle mit dem Cu^+ -Ion assoziiert um diesen Zwischengitterplatz springt. Nach einigen Sprüngen wird diese Fehlstelle wieder durch das Cu^+ -Ion beim Rücksprung aus den Zwischengitter besetzt.

Somit stellt sich für die Diffusion des Cu^+ -Ions im KBr folgender Mechanismus dar: Der Großteil des Kupfers springt in einem "relativ" langsamen Prozess kurzzeitig in das Zwischengitter. Dabei assoziiert es mit der gebildeten Fehlstelle. Nach kurzer Zeitsprungt das Kupfer in diese Fehlstelle zurück. Ein kleiner Prozentsatz dieser Assoziante jedoch zerfällt, nachdem das Cu^+ -Ion ins Zwischengitter gesprungen ist. Diese Ionen verlassen das Zwischengitter nun nicht mehr so leicht und bewegen sich darin. Im Falle dieser Messungen ist der Diffusionskoeffizient der Teilchen im Zwischengitter etwa 10 mal größer.

6.4.0. Dotierung mit Lithiumbromid

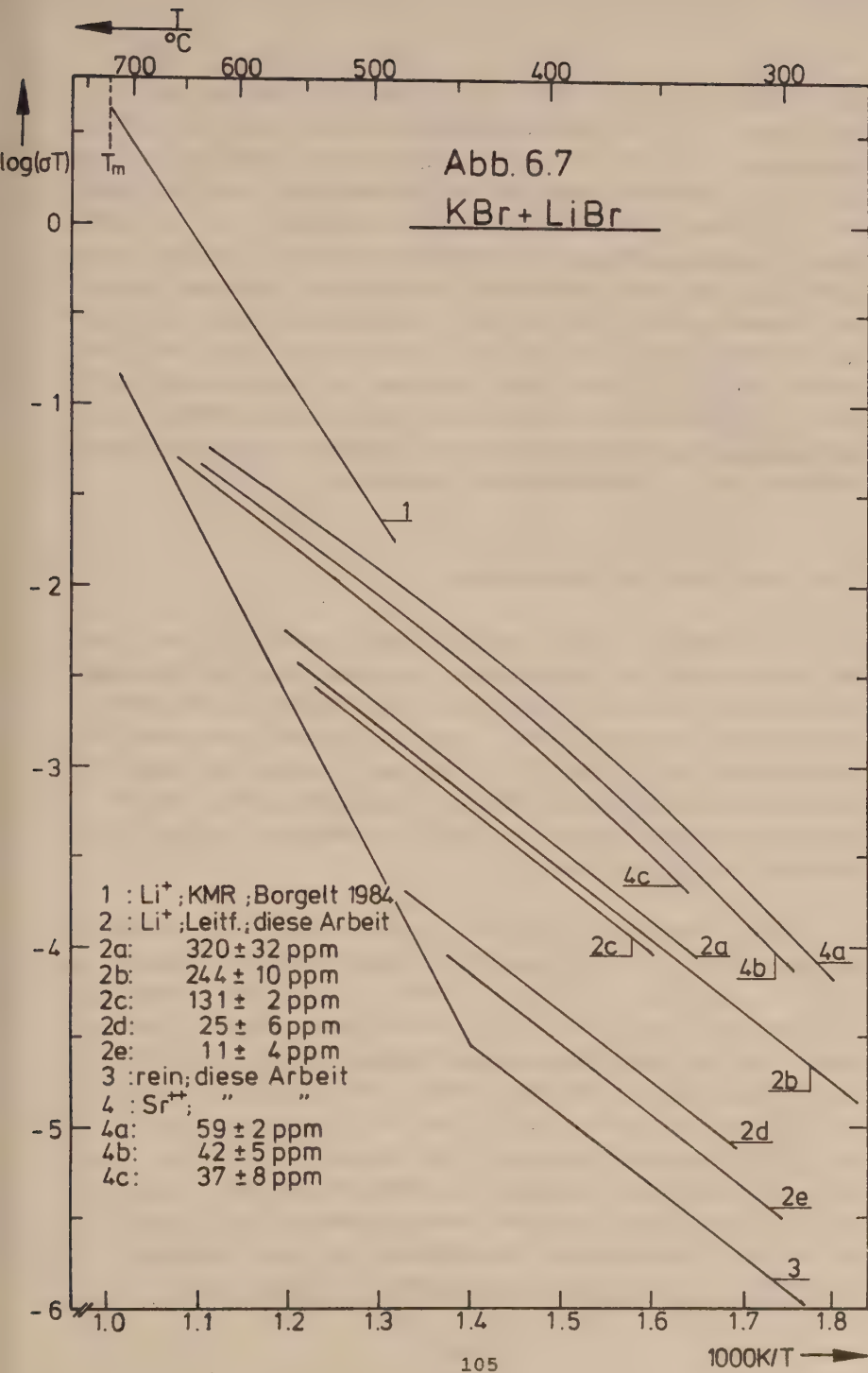
KBr dotiert mit LiBr wurde in der Kernresonanz (Borgelt, 1984) im Temperaturbereich von 500 bis 720°C gemessen (Abb. 6.7). Das Maximum von $1/T_1$ liegt bei 680°C. Rechnet man diese Werte in Leitfähigkeitsdaten um, so ergeben sich um den Faktor 30 größere Werte gegenüber der Leitfähigkeit des reinen KBr. Für die Li^+ -Diffusion ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 1.53 ± 0.16 eV.

In Leitfähigkeitsmessungen zeigten sich deutlich erhöhte Werte für die mit LiBr dotierten Proben gegenüber denen der reinen Substanz. Die abgeschätzten Werte für die Fehlstellenkonzentration liegen unter Berücksichtigung der Leitfähigkeits-erhöhung durch das schnellere Lithium-Ion zwischen 4 und 6% der Konzentration an LiBr. Eine Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen des Li^+ im Zwischengitter war nicht zu beobachten. Die Aktivierungsenergie für den Fehlstellensprung wurde in dieser Arbeit mit 0.82 ± 0.07 eV bestimmt. Diese ist nur halb so groß, wie der Wert, der für den Sprung des Lithium-Ions angenommen wird.

6.4.1. Diskussion

Die Leitfähigkeitsmessungen des mit LiBr dotiertem KBr erbrachte signifikant höhere Werte als die der reinen Proben. Diese können durch mögliche Konzentrationsschwankungen von zweiwertigen Verunreinigungen nicht erklärt werden, da bei Messungen der reinen Probe festgestellt wurde, daß maximale Schwankungen von 0.1 ppm an Fehlstellen möglich sind (Kap. 6.1.0). Auch kann man nicht annehmen, daß die Dotierungssubstanz in dieser Größenordnung mit zweiwertigen Kationen verunreinigt war.

Somit bleibt als einziger Schluß der, daß ein kleiner Teil der eingebrachten Li^+ -Ionen in das Zwischengitter abgewandert ist. Ob es sich dabei jedoch um einen Austauschpro-

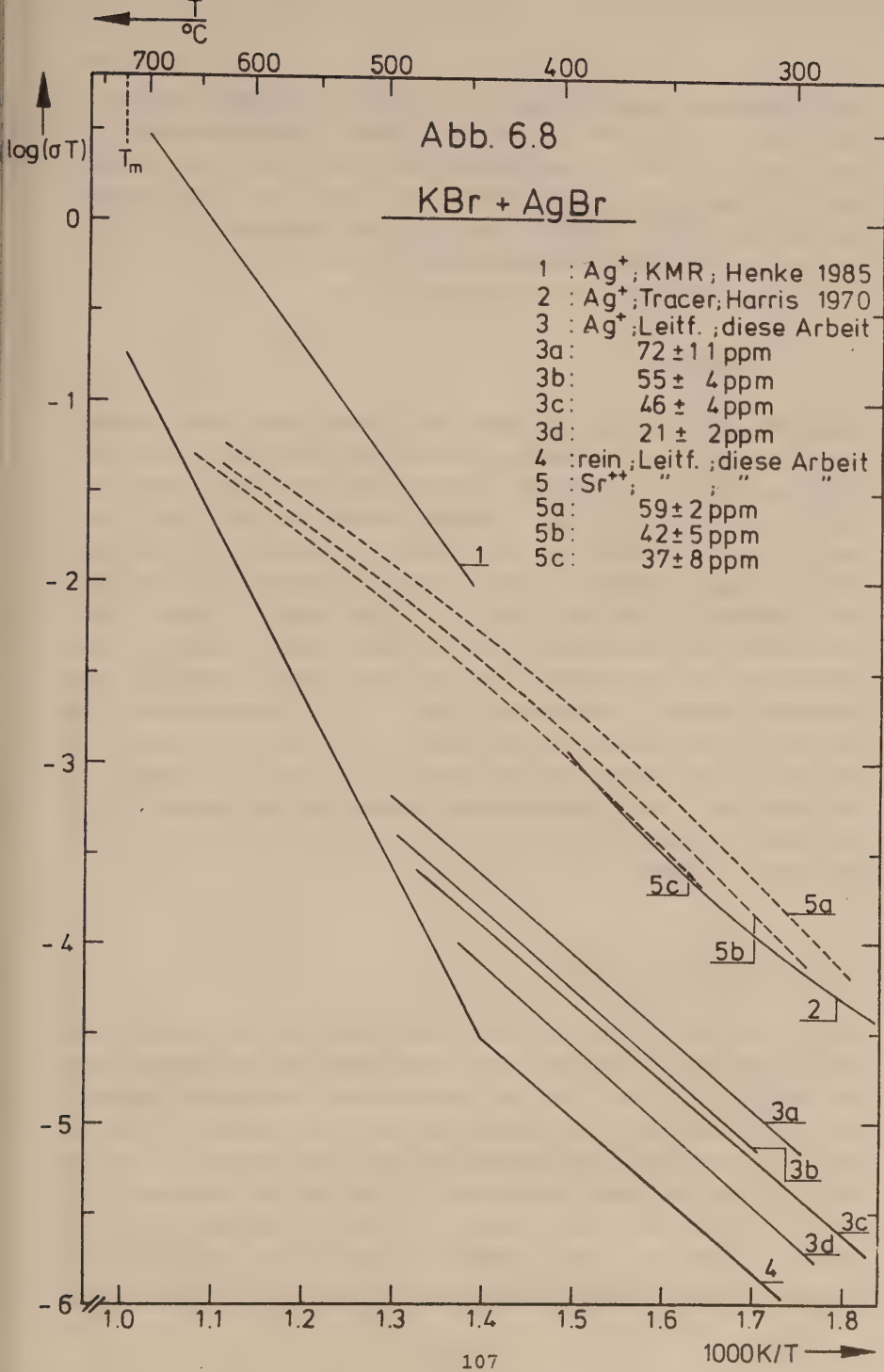


zess handelt oder ob es die Ionen lediglich während der Kristallzucht dort eingebaut worden sind, kann hier nur schwer beantwortet werden. Es gibt jedoch keinen direkten Hinweis für einen Austausch zwischen zwei Mechanismen. Bei dem Einbau von Li^+ -Ionen ins Zwischengitter könnte es sich um einen Prozess handeln, der schon während der Kristallzucht auftritt. Das heißt, daß durch irgendwelche Störungen während der Kristallzucht ein kleiner Prozentsatz der Li^+ -Ionen ins Zwischengitter gelangt ist, dieses jedoch nicht mehr verlassen kann. Dies kann jedoch aufgrund der vorhandenen Daten nicht exakt bestätigt werden. Fest steht jedoch, daß sich in den Meßproben, die gemessen wurden, geringe Mengen der Dotierungssubstanz im Zwischengitter aufhalten.

6.5.0. Dotierung mit Silberbromid

Aus der Literatur liegen zwei Messungen von AgBr in KBr vor. Sie sind in Abb. 6.8 dargestellt. Zum einen sind es die Ergebnisse einer Kernresonanzmessung (Henke, 1985) im Temperaturbereich von 450 bis 700°C. Aus ihr wurde eine Aktivierungsenergie von 1.40 ± 0.05 eV bestimmt. Rechnet man diese Ergebnisse in Leitfähigkeitsdaten um, so zeigt sich, daß die so erhaltenen Werte etwa 40 bis 100 mal größer sind als die Leitfähigkeit der reinen Probe.

In einem niedrigeren Temperaturbereich wurde die Diffusion von Ag-Metall in KBr mittels Tracerdiffusionsmessungen an ^{110}Ag untersucht (Harris, 1970). Messungen erfolgten zwischen 260 und 450°C. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen der Kernresonanzmessungen überein. Obwohl Silbermetall als Tracermaterial verwendet wurde, scheint es jedoch so, als diffundiere das Silber im KBr lediglich in ionischer Form. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Silbers scheint hier ebenfalls etwa 100 mal schneller zu sein als die der Matrix-Ionen. Ein ähnliches Verhalten von Kupfer-Metall als Tracer wurde während Messungen an LiBr-Kristallen durch Vergleich mit den Daten von Cu^+ als Tracer gefunden (Schäffgen, 1982).



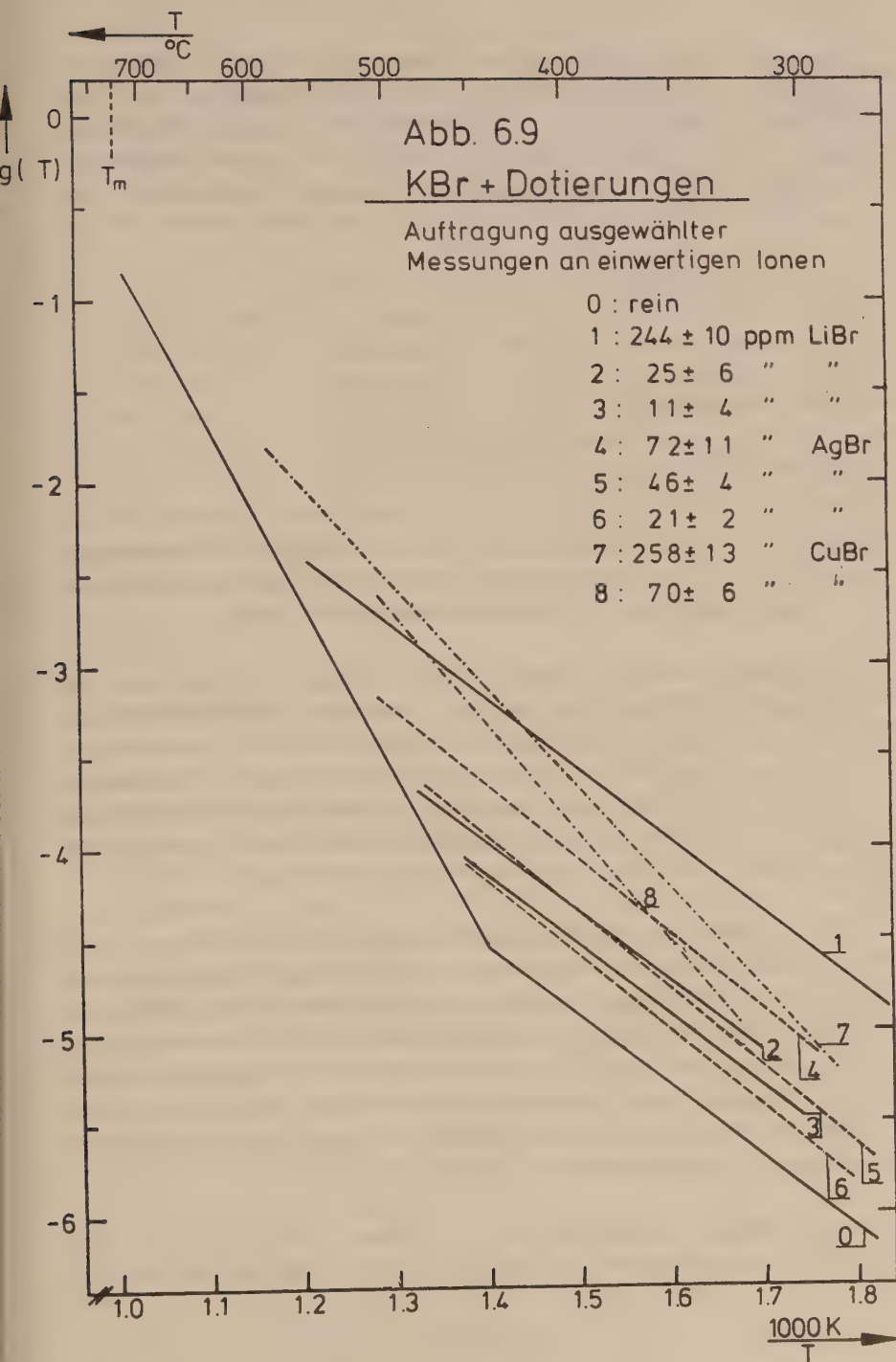
Die gemessene Leitfähigkeitserhöhung von mit AgBr dotiertem KBr läßt sich nicht durch die höhere Sprungfrequenz der Ag^+ -Ionen erklären. Man findet im Vergleich zu Messungen an mit SrBr_2 dotiertem KBr eine Leitfähigkeitserhöhung, die einer zusätzlichen Fehlstellenkonzentration von 3 bis 4% der vorhandenen Silberkonzentration entspricht.

6.5.1. Diskussion

Aufgrund der ermittelten Daten muß darauf geschlossen werden, daß ein geringer Prozentsatz der Silber-Ionen sich ebenfalls im Zwischengitter aufhält. Aus den Tracermessungen folgt jedoch, daß zumindest im Temperaturbereich bis 450°C die Diffusionsgeschwindigkeit im Rahmen der anhand von Kernresonanzmessungen erwarteten Werte liegt. Ob jedoch, wie im Falle der Messungen an KBr mit CuBr, im Diffusionsprofil der Silber-Messungen ein Bereich geringer Konzentration, jedoch hoher Diffusionsgeschwindigkeit verbirgt, läßt sich anhand der vorhandenen Daten nicht feststellen. Für das Vorhandensein von Ag^+ -Ionen im Zwischengitter kann dieselbe Erklärung angeführt werden wie für denselben Fall der Li^+ -Ionen. Im Vergleich mit den Tracermessungen erhält die Erklärung des zufälligen Einbaus während der Kristallzucht eine recht große Wahrscheinlichkeit.

6.6.0. Zusammenfassung

Zur Betrachtung der Ergebnisse der Dotierung mit einwertigen Kationen sind in Abb. 6.9 noch einmal ausgewählte Meßergebnisse dargestellt. Die jeweils beobachteten Leitfähigkeitserhöhungen lassen sich bei keiner der drei Dotierungen lediglich mit der höheren Sprunggeschwindigkeit der Fremdionen erklären. Nimmt man eine Dotierung von 100 ppm an, so wurde sich die Leitfähigkeit durch das Cu^+ -Ion um einen Faktor 2, beim Li^+ -Ion um den Faktor 1.003 und beim Ag^+ -Ion um den Faktor 1.004 erhöhen.



Insgesamt zeigt sich, daß bei jeder der drei Dotierungen ein geringer Prozentsatz der Kationen im Zwischengitter ist. Beim Cu^+ -Ion ist diese Konzentration temperaturabhängig, beim Li^+ - und Ag^+ -Ion nicht. Für die Schwellenenthalpie des Fehlstellensprunges wurden folgende Werte gefunden:

Ion	Δh_m^0 eV	$c(V_M)$ %	T °C
Li^+	0.82 ± 0.04	4 - 6	400°C
Cu^+	1.19 ± 0.03	3 - 5	400°C
		10 - 11	500°C
Ag^+	0.86 ± 0.03	3 - 4	400°C

Während bei der Dotierung mit LiBr und AgBr die Aktivierungsenergien in etwa gleich sind, weichen sie bei der Dotierung mit CuBr jedoch sichtlich von diesen Werten ab.

Es wurde für die Diffusion des Cu^+ -Ions im KBr ein Mechanismus gefunden, der aus zwei Prozessen zusammengesetzt ist. Zum einen springt das Kupfer-Ion kurzzeitig ins Zwischengitter und assoziiert mit der gebildeten Fehlstelle, zum anderen zerfallen einige dieser Komplexe und die freien Ionen bewegen sich in einem reinen Zwischengittermechanismus. Zwischen diesen beiden Prozessen kommt es zu einem Austausch.

Die Konzentrationsprofile der Tracerdiffusionsmessungen weisen zwei Bereiche verschiedener Steigung auf. Am Anfang findet sich ein Bereich niedriger Diffusionsgeschwindigkeit, der anhand von Kernresonanzmessungen als Bereich der Diffusion der gebildeten Assoziate erkannt wurde. Der zweite Bereich ist bestimmt durch Zwischengitterdiffusion. Diese Unterscheidung ist möglich unter der Annahme geringer Austauschgeschwindigkeiten zwischen beiden Prozessen.

Die schnelle Diffusion der Cu^+ -Ionen als Assoziate wurde wie folgt erklärt: Es wird angenommen, daß das Ion kurzzei-

tig ins Zwischengitter springt, dabei jedoch mit der erzeugten Fehlstelle assoziiert bleibt, die nun um den Komplex herumspringt. Nach kurzer Zeit wird sie dann wieder durch das Kupfer-Ion besetzt. Dies ergibt eine wesentlich höhere Diffusionsgeschwindigkeit als ein reiner Gittermechanismus.

Im Falle der Dotierung mit LiBr und AgBr wurden geringe Mengen der Dotierung im Zwischengitter gefunden. Diese Konzentrationen waren jedoch nicht abhängig von der Temperatur. Es wurde darauf geschlossen, daß möglicherweise während der Kristallzucht ein gewisser Prozentsatz der Dotierungssubstanz ins Zwischengitter gedrängt wurde. Die Möglichkeit, daß die beobachteten Fehlstellenkonzentrationen durch zweiwertige Verunreinigungen verursacht werden, ist nicht wahrscheinlich. Aufgrund der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration der beiden Dotierungssubstanz kann angenommen werden, daß diese tatsächlich durch die Dotierung verursacht wird.

Sobald ein Teil einer einwertigen Dotierungssubstanz sich im Zwischengitter aufhält, kann man Diffusionsprofile erwarten, wie sie bei den Tracermessungen von Cu^+ in KBr gefunden wurden. Ist die Austauschrate sehr gering, bzw. dringt der Tracer nur an der Oberfläche in das Zwischengitter ein, so sind die im Zwischengitter vorliegenden Konzentrationen sehr niedrig. In diesem Fall kann man in einer Messung die Diffusionskoeffizienten sowohl des Gitter-, als auch des Zwischengittermechanismus ermitteln. Simulationsrechnungen haben gezeigt, daß bei höheren Austauschraten nur noch ein Diffusionskoeffizient gefunden werden kann, der sich aus den beiden getrennten Diffusionskoeffizienten für Gitter- und Zwischengitterdiffusion zusammensetzt (Gl. 6.03).

7.0.0. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird über die Diffusion von einwertigen Kationen in Kaliumbromid berichtet. Die dargestellten Ergebnisse wurden durch zwei Messverfahren erhalten. Zum einen wurden Tracerdiffusionsmessungen zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Kupfer(I)bromid in Kaliumbromid durchgeführt. Zum anderen sollten Leitfähigkeitsmessungen zeigen, ob durch die Dotierung von Kaliumbromideinkristallen mit Kupfer-(I)-bromid, Lithiumbromid und Silberbromid Fehlstellen erzeugt werden.

Tracerdiffusionsmessungen von Kupferbromid in Kaliumbromid wurden schon in einer früheren Arbeit vorgenommen, erbrachten jedoch keine verwertbaren Ergebnisse. Bei den in dieser Arbeit vorgenommenen Messungen an Kaliumbromid-Einkristallen zeigten sich Diffusionsprofile, die in zwei Bereiche zerfielen. Aus diesen konnten unterschiedliche Diffusionskoeffizienten bestimmt werden, deren Aktivierungsenergien ebenfalls unterschiedlich sind. Für die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gilt:

$$D_{\text{Cu}} = 0.84 \cdot \exp(-1.00 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad 1. \text{ Bereich}$$

$$D_{\text{Cu}} = 30.0 \cdot \exp(-1.19 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad 2. \text{ Bereich}$$

Der Großteil des Tracers liegt dabei im ersten Bereich des Profils vor. Die Ergebnisse aus diesem Bereich stimmen gut mit denen aus Kernresonanzmessungen überein. Die aus dem zweiten Bereich ermittelten Werte sind etwa 10 mal größer.

Leitfähigkeitsmessungen an mit Kupferbromid dotierten Kaliumbromid-Einkristallen zeigten, daß ein kleiner Prozentsatz der Dotierungssubstanz unter Bildung einer Fehlstelle in das Zwischengitter abwandert. Bei 400°C sind dies etwa 5%, bei 500°C um 10%. Die Schwellenenthalpie für den Fehlstellensprung liegt bei 1.19 eV.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird folgender Bewegungsmechanismus für das Kupferion vorgeschlagen: Ein Kupferion springt kurzzeitig in das Zwischengitter und assoziiert mit der gebildeten Fehlstelle. Diese Fehlstelle kann nun ihren Platz mit den Wirtsionen tauschen, die unmittelbare Nachbarn des Zwischengitterteilchens sind. Nach wenigen Sprüngen der Leerstelle springt das Kupferion wieder in die Leerstelle hinein und hat so einen Platzwechsel ohne Ladungstransport vorgenommen. Durch diesen Mechanismus bewegt sich der größte Teil der Kupferionen. Ein geringer Teil dieser Komplexe zerfällt jedoch, bevor der Rücksprung erfolgen kann. Der Anteil ist abhängig von der Temperatur. Diese freien Kupferionen können sich nun ungehindert im Zwischengitter bewegen. Ein Austausch dieser Teilchen mit dem Gitter findet kaum statt. Aus diesen Gründen können die gemessenen Diffusionsprofile entstehen.

Die Leitfähigkeitsmessungen an mit Lithiumbromid dotiertem Kaliumbromid zeigten unbestreitbar, daß sich ein geringer Teil der Dotierungssubstanz im Zwischengitter aufhält. Dieser Anteil ist unabhängig von der Temperatur. Er liegt zwischen 4 und 5% der vorhandenen Gesamtkonzentration. Der Wert für die Schwellenenthalpie für den Fehlstellensprung ist 0.82 eV.

Auch bei entsprechenden Messungen an der Dotierung mit Silberbromid zeigte sich, daß sich zwischen 3 und 4% der vorliegenden Gesamtkonzentration im Zwischengitter aufhalten. Auch hier zeigte sich keine Temperaturabhängigkeit dieser Konzentration. Die Schwellenenthalpie für den Fehlstellensprung beträgt 0.86 eV.

Beide Messungen zeigen, daß es nicht zu einem Austausch zwischen Gitter und Zwischengitter kommt. Die Erklärung ist wahrscheinlich, daß sich der jeweilige Prozentsatz während der Kristallzucht ins Zwischengitter einbaut und danach nicht mehr ins Gitter zurück kann.

8.0.0. Literaturangaben

- Abramowitz, M. und Stegun, I.A.
Handbook of Mathematical Functions
NBS, Dover Pub., New York, 1970
- Balarew, D., Z. Anorg. Chem. 158 (1926) 103
- Barr, L.W. und Lidiard, A.B.,
Defects in Ionic Crystals, 1970, in Jost 1970
- Bibas, I. und Leonardi, J.,
Compt. Rend. C268 (1969) 877
- Borgelt, P., Diplomarbeit, Bochum, 1984
- Bramhoff, D., Diplomarbeit, Bochum, 1984
- Budde, K., Dissertation, Bochum, 1982
- Chan, N.H. und Van Sciver, W.J.,
Phys. Rev. B 12 (1975) 3438
- Compaan, K. und Haven, Y.
Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 786
- Crank, J., The Mathematics of Diffusion, 2. Ed.
Clarendon Press, Oxford, 1976
- Dawson, D.K., Thesis, Univ. of Reading, Reading, 1968
- Deaton, B.C., J. Appl. Phys. 36 (1965) 1500
- Dürkopf, H., Diplomarbeit, Bochum, 1985
- Ebert, I. und Teltow, J., Ann. Phys. 22 (1955) 268
- Freise, W., Diplomarbeit, Göttingen 1981
- Friauf, J., 1972, in Hladik 1972
- Gründig, H., Z. Phys. 158 (1960) 577
- Gründig, H., Z. Phys. 182 (1965) 477
- Gründig, H., interne Mitteilung, 1983
- Haneda, K., Ikeda, T. und Yoshida, S.,
J. Phys. Soc. Jap. 25 (1968) 643
- Hilsch, R. und Bauer, A., 1962, in Smakula 1962
- Hladik, J. (Ed.), Physics of Electrolytes
Academic Press, London - New York 1972
- Hoeppener, U., Diplomarbeit, Bochum 1980
- Hollemann, A.F. und Wiberg, E.,
Lehrbuch der anorganischen Chemie, 81.-90. Aufl.,
Walter de Gruyter, Berlin 1976
- Hornof, M., Staatsexamensarbeit, Göttingen 1982

- Howard, R.E., Phys. Rev. 144 (1966) 650
- Jost, W., Diffusion in Solids, Liquids, Gases
Academic Press, New York, 1960
- Jost, W., Physical Chemistry, An Advanced Treatise,
Vol. X: Solid State, Academic Press,
New York, 1970
- Jost, W. und Kubaschewski, P.,
Z. Phys. Chem. NF 60 (1968) 69
- Jost, W. und Hauffe, K.,
Diffusion - Methoden der Messung und Auswertung,
2. Aufl., Dr. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1972
- Kluge, J., Phys. Stat. Sol. 13 (1966) 401
- Korth, K., Z. Physik 84 (1933) 677
- Kyropoulos, S., Z. Anorg. Allg. Chem. 154 (1926) 308
- Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen
6. Aufl., Bd. II/8, Springer-Verlag
Berlin - Heidelberg - New York, 1973
- Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen
6. Aufl., Bd. II/9, Springer-Verlag
Berlin - Heidelberg - New York, 1973
- Laudise, R.A., The Growth of Single Crystals,
Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1970
- Le Claire, A.D., Correlation Effects in Diffusion in
Solids, 1970, in Jost 1970
- Lederer, C., Shirley, V.S. und Rao, C.N.R.
Tables of Isotopes, J. Wiley Inc., New York, 1978
- Lefever, R.A., Preparation and Properties of
Solid State Materials, Vol. 1,
Marcel Dekker Inc., New York 1971
- Kröger, F.A., The Chemistry of Imperfect Crystals
North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1974
- Krug, J. und Sieg, L., Z. Naturforsch. 7a (1952) 369
- McFee, R.H., Z. Chem. Phys 15 (1947) 856
- Mullen, J.G., Phys. Rev. 121 (1961) 1649
- Mullen, J.G., Phys. Rev. 124 (1961) 1733
- Nehm, R., Staatsexamensarbeit, Bochum 1977
- Neuhaus, A., Recker, K. und Schöppe, R.,
Z. Phys. Chem. NF 77 (1972) 127

- Nölting, J., Z. phys. chem. NF 32 (1962) 154
- Oei, Y.S., Dissertation, Bochum, 1972
- Pfann, W.G., trans. AIME 194 (1952) 747
- Pauling, L., Die Natur der chemischen Bindung,
Verlag Chemie, Weinheim 1968
- Reininghaus, J., Dissertation, Bochum 1980
- Rickert, H., Electrochemistry of Solids,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg,
New York, 1982
- Rolfe, J., Can. J. Phys 42 (1964) 2195
- Shannon, R.D., Acta Cryst. A 32 (1976) 751
- Shewmon, P.G., Diffusion in Solids
McGraw-Hill Book Comp., New York, 1963
- Shiroki, K., J. Cryst. Growth 40 (1977) 129
- Shukla, A.K. und Chattoopadhyay, S.
Crystal Lattice Defects, 6 (1976) 191
- Smakula, A., Einkristalle,
Springer Verlag, Göttingen 1962
- Strahlenschutzverordnung, Bundesgesetzblatt
I (1976) 2905
- Süptitz, P., Phys. Stat. Sol. 7 (1964) 653
- Süptitz, P., Phys. Stat. Sol. 7 (1964) 667
- Teltow, J., Z. Phys. Chem. (Leipzig) 195 (1950) 197
- Weast, R.C., Handbook of Chemistry and Physics
Chem. Rubber Publ. Comp., Cleveland, 1979
- Wells, A.F., Structural Inorganic Chemistry,
Clarendon Press, Oxford 1975
- Weß, B., Diplomarbeit, Bochum, 1983
- Wolf, D., Phys Rev. B 10 (1974) 2710
- Wyckoff, R.W.G., Crystal Structures
Interscience Publ., New York, 1965

Lebenslauf

- 4.4.1956 geboren in Duisburg, als Sohn des
Zimmermanns Heinrich Weiß und seiner
Ehefrau Christel, geb. Schäper.
- April 1963 Einschulung in die Volksschule am Romberg
in Recklinghausen.
- Mai 1973 Fachoberschulreife
- August 1973 Freiherr-von-Stein-Gymnasium in
Recklinghausen.
- Juni 1976 Reifeprüfung.
- Juli 1976 Wehrdienst.
- Oktober 1977 Einschreibung an der Ruhr-Universität
Bochum für das Fach Chemie mit dem
Studienziel "Diplom".
- Oktober 1979 Abschluß der Diplom-Vorprüfung.
- Dezember 1983 Abschluß der Diplom-Hauptprüfung.
- Juni 1984 Beginn der Dissertation am Lehrstuhl
Physikalische Chemie bei Herrn Prof. Dr.
H. Richterling.
- seit April 1985 wissenschaftlicher Mitarbeiter.



